



VEDEN VAIKUTUS ELASTOMEERIN OMINAISUUKSIIN

JULKINEN OSA

Matti Junnila

Opinnäytetyö
Toukokuu 2013
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikka
Kemiantekniikka

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto

JUNNILA, MATTI:

Veden vaikutus elastomeerin ominaisuuksiin

Opinnäytetyö 61 sivua, joista liitteitä 10 sivua
Toukokuu 2013

Polyuretaaneja käytetään useissa teollisissa ympäristöissä, joissa ne joutuvat erilaisiin käyttöolosuhteisiin. Opinnäytetyössä käsitellään polyuretaanien raaka-aineita, rakennetta, ominaisuuksia ja valmistustapoja, jotta voitaisiin ymmärtää paremmin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät. Lisäksi opinnäytetyössä selvitettiin vesialtistuksen vaikutusta polyuretaaniin sekä ilman kuormitusta että kuormituksen alla. Opinnäytetyö sisältää myös uuden testauslaitteen kehittämisen vaiheita.

Polyuretaanielastomeerien testaus tapahtui tutkimalla niiden kovuutta, jäännöspuristuma-arvoa, kulutuskestävyyttä, veden absorptiota ja mekaanisen rasituksen vaikutusta veden absorptioon. Ominaisuuksien tutkiminen tapahtui käyttämällä teollisuudessa käytettyjä standardeja mukailevia testejä, sekä uutta kehitysasteella olevaa testiä, jossa yhdistettiin mekaaninen rasitus ja vedelle altistaminen. Näytteiden testituloksia vertaamalla määritettiin veden vaikutus näytteiden ominaisuuksiin. Tuloksia verrattiin myös sovitettuun verrokinäytteeseen.

Opinnäytetyö on tehty Metso Fabrics Oy:lle ja opinnäytetyön tulokset ja niiden käsittely sekä johtopäätökset ovat luottamuksellisia.

Asiasanat: polyuretaani, vesiabsorptio, di-isosyanaatti, polyoli

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree programme in Paper, Textile and Chemical Engineering
Option of Chemical Engineering

JUNNILA, MATTI:

The effect of water absorption to properties of an elastomer

Bachelor's thesis 61 pages, appendices 10 pages

May 2013

Polyurethanes are used in various industrial environments where they are exposed to different operating conditions. Understanding of the characteristics and circumstances has a crucial role in ensuring the suitability of the polyurethane to wanted conditions. This bachelor's thesis deals with the raw materials, structure, properties and manufacturing methods of polyurethanes. This provides knowledge to understand better the factors affecting the properties. The effect of water exposure to structurally different polyurethane elastomers was also studied. The bachelor's thesis concentrates also to a new type of test device and to its parameters.

The polyurethane elastomers were tested with hardness, compression set, abrasion resistance, water absorption tests. The effect of mechanical stress to water absorption was also tested. The tests followed different standards used in industry, except the test of mechanical stress affecting water absorption. This test is still on stage of development. The samples were compared with the reference sample which provided results about the properties. The effect of water was determined by comparing the test results before and after the water exposure.

The bachelor's thesis is made for Metso Fabrics Ltd and the conclusions, results and their processing are confidential.

Key words: polyurethane, water absorption, diisocyanate, polyol

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	YLEISTÄ POLYURETAANEISTA	8
2.1	Polyuretaanit maailmalla	8
2.2	Polyuretaani elastomeerinä	10
3	POLYURETAANIEN KOMPONENTIT	11
3.1	Isosyanaatit	11
3.1.1	Aromaattiset isosyanaatit	12
3.1.2	Alifaattiset isosyanaatit	16
3.2	Polyolit.....	17
3.2.1	Polyeetterit	17
3.2.2	Polyesterit.....	18
3.2.3	Polykarbonaatti polyolit	19
3.3	Ketjunjatkajat.....	19
3.3.1	Hydroksyyliketjunjatkajat	19
3.3.2	Diamiiniketjunjatkajat.....	21
4	POLYURETAANIEN RAKENNE.....	23
4.1.1	Vetysidokset.....	25
5	POLYURETAANIEN VALMISTUS	28
5.1.1	Yksivaihemenetelmä	28
5.1.2	Esipolymeerimenetelmä.....	29
5.1.3	Kvasiesipolymeerimenetelmä	30
6	POLYURETAANIEN OMINAISUUDET	31
6.1	Fysikaaliset ominaisuudet.....	32
6.2	Kemialliset ominaisuudet	33
6.2.1	Veden vaikutus polyuretaaniin.....	33
6.2.2	Muiden kemikaalien vaikutus polyuretaaniin	35
7	NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA TYÖVÄLINEET	36
7.1	Laitteisto	36
7.2	Näytteiden valmistus.....	37
8	TUTKIMUSMENETELMÄT	40
8.1	Kovuus	40
8.2	Kulutuskestävyys	41
8.3	Jäännöspuristuma.....	41
8.4	Vesihaudekoe.....	42
8.5	Puristusvesihaudekoe.....	43

8.5.1	Ensimmäinen prototyyppi ja sen ominaisuuksia.....	43
8.5.2	Testilaitte ja sen ominaisuuksia.....	44
9	TESTATTAVAT NÄYTTEET.....	46
9.1	Näytteet.....	46
9.2	Näytteiden luokittelu.....	46
10	TULOSTEN TARKASTELU	47
11	JOHTOPÄÄTÖKSET	48
	LÄHTEET.....	49
	LIITTEET	52
	Liite 1. Kemikaalien vaikutus polyuretaanien turpoamiseen	52
	Liite 2. Laiteluettelo	58
	Liite 3. Näytteen valmistus.....	61

ERITYISSANASTO

TDI	Tolueenidi-isosyanaatti
MDI	Difenyylimetaani-isosyanaatti
NDI	Naftaleeni-1,5-di-isosyanaatti
pPDI	Para fenyleeni-di-isosyanaatti
H ₁₂ MDI	4,4'-disykloheksyylimetaanidi-isosyanaatti
rpm	Rounds per minute, kierrosta minuutissa
LFP	Low Free Polymer
PPG	Polypropyleenieetteriglykoli
PTMEG	Polytetrametyleenieetteriglykoli
BDO	Butaanidioli
TMP	Trimetylolipropaani,
MOCA	4,4-metyylibis-2-kloorianiliini
MCDEA	Bis-4-amino-2-kloori-3,5-dietyylifenyyylimetaani
MBOEA	4,4'-metyleenibis-2-etyylaniliini
pH	Happamuuden yksikkö
Å	Ångström, atomikaavassa käytettävä mittayksikkö 10 ⁻¹⁰ m
N	Newton, voiman yksikkö
Nm	Newtonmetri, momentin yksikkö
Pa	Pascal, paineen yksikkö, N/m ²
s	sekunti
min	minuutti
Steerinen este	Atomien ja atomiryhmien koosta aiheutuva kemiallisen reaktion nopeutta alentava tekijä.
Lasisiirtymä	Polymeeri muuttuu kovasta lasimaisesta olomuodosta kumimaiseen olomuotoon.

1 JOHDANTO

Polyuretaanielastomeerit ovat ominaisuuksiltaan ainutlaatuisia elastomeerejä, joita käytetään laajasti kohteissa, joissa materiaalilta edellytetään hyvää kulutuskestoa, iskunvaimennuskykyä ja elastisuutta. Nämä ominaisuudet pohjautuvat polyuretaanielastomeerien poikkeukselliseen lohkorakenteeseen, joka mahdollistaa samaan aikaan sekä elastisuuden että materiaalin kovuuden. Niiden käyttöympäristö ja olosuhdevaatimukset voivat vaihdella toisistaan merkittävästi, minkä vuoksi on syytä tutkia polyuretaanielastomeerien ominaisuuksia tarkemmin tietyissä olosuhteissa. Tämä opinnäytetyö keskittyy kosteiden olosuhteiden vaikutuksen tutkimiseen erilaisilla tutkimusmenetelmillä, joita ovat muun muassa kovuus-, kulutus-, jäännöspuristuma- ja vesihaudetesti. Työssä perehdytään myös polyuretaanielastomeerien lähtöaineisiin, rakenteeseen ja valmistustapoihin.

Veden vaikutuksesta polyuretaanielastomeereihin on aikaisemmin tehty erilaisia tutkimuksia, joiden tuloksia voidaan käyttää tausta-aineistona opinnäytetyölle. Nämä tutkimukset ovat koskeneet lähinnä veden absorptiota ja puristamisen vaikutusta polyuretaaniin. Nämä tutkimukset eivät kuitenkaan anna kokonaisvaltaista ja järjestelmällistä kuvaa vesiolosuhteissa tapahtuvan puristamisen vaikutuksesta materiaalin ominaisuuksiin. Tästä johtuen opinnäytetyössä pyrittiin selvittämään lämmitetyssä vedessä tapahtuvan puristuksen vaikutusta materiaaliin erilaisin testimenetelmin. ennen ja jälkeen testien.

Opinnäytetyössä kehitettiin myös uutta kokeellista testausmenetelmää, jossa polyuretaanielastomeeri altistettiin samanaikaisesti vedelle, lämmölle ja paineelle. Lisäksi työssä on kuvattu muun muassa uuden testilaitteen kehityskaari ja laitteen käyttämiseen liittyvien ongelmien ratkaisuja. Laitteen kehityksen ohessa pyrittiin kehittämään laitteelle parametreja, joilla voidaan suorittaa toistettavia testejä ja saamaan tuloksellisia eroja erilaisten polyuretaanimateriaalien välille.

2 YLEISTÄ POLYURETAANEISTA

2.1 Polyuretaanit maailmalla

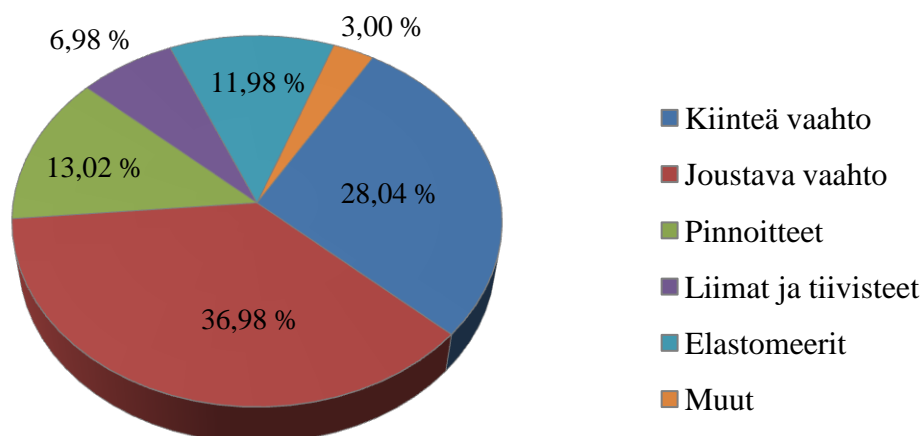
Kaupallisen polyuretaanin historia voidaan katsoa alkaneeksi vuonna 1937, kun professori Otto Bayer keksi tavan valmistaa polymeeriä käyttäen isosyanaatteja. Tutkimuksen tarkoituksena oli keksiä polymeeri, joka kilpailisi kuitumarkkinoilla nailonin kanssa. Vuonna 1939 Heinrich Rinke ja hänen työtoverinsa onnistuivat luomaan matalaviskoottisen sulatteen, josta saattoi valmistaa kuituja. Tämän seurauksena alkoi syntyä erilaisia polyuretaaneja, joista opinnäytetyöhön liittyvät valettavat polyuretaanit keksittiin 1940-luvulla. Polyuretaanien nimi tulee niiden rakenteessa olevista uretaani-sidoksista. (Clemitson 2008, 7.)

Polyuretaanit ovat yksi monipuolisimmista materiaaleista ja niitä voi havaita kaikkialta ympäriltämme. Niiden käyttökohteita on paljon erilaisia ja lisää tulee jatkuvasti. Esimerkkejä tuotteista ovat erilaiset eristevaahdot, kengänpohjat, vaatekuidut ja urheiluvälineet. Polyuretaanien edut muita edullisia polymeerejä kohtaan ovat niiden ominaisuuksien laaja muokattavuus, yksinkertainen valmistus ja nopea tuotanto. Kaikki tuotteen valmistusprosessit huomioon ottaen, polyuretaanit ovat varsin varteen otettava materiaali tuotteiden valmistukseen. (Woods 1987, 1, 3.)

Polyuretaania voidaan valmistaa useista eri isosyanaateista ja polyoleista. Tämä mahdollistaa polyuretaanin haluttujen ominaisuuksien optimoimista eri raaka-aineilla. Sen kovuus ja taipuisuus voivat vaihdella joustavasta elastomeeristä kiinteään muoviin ja tiheys 6 kg/m^3 :stä 1220 kg/m^3 :iin. Polyuretaaneista voidaan myös valmistaa komposiitteja niiden hyvän tarttumiskyvyn ansiosta. (Woods 1987, 3.)

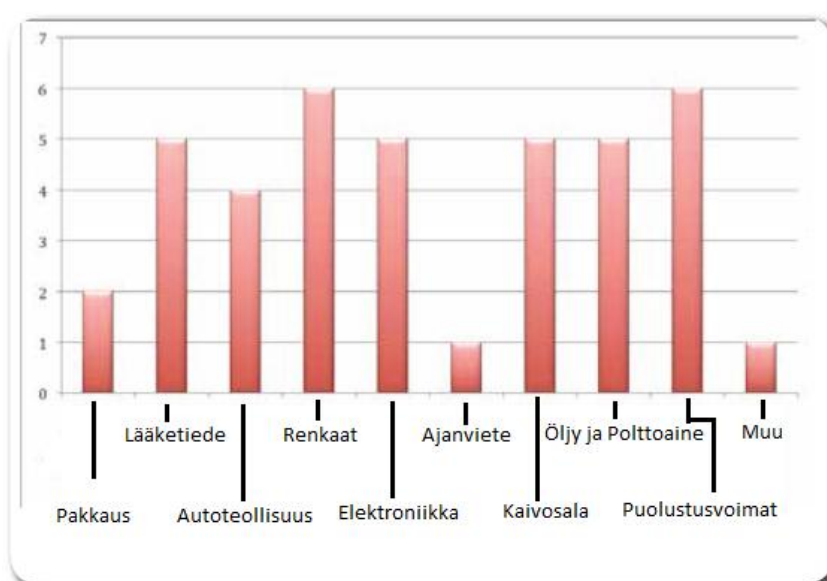
Yleisin polyuretaaneista valmistettu polyuretaanimateriaali oli vuonna 2010 joustava vaahdotettu polyuretaani. Tätä valmistettiin kaikesta valmistetusta polyuretaanista 36,98 %. Toiseksi eniten valmistettiin kiinteää vaahdotettua polyuretaania, jonka prosentti osuudeksi tuli 28,04 %. (Markets&Markets, 2011.) Polyuretaaneista noin 90 % oli vaahdotettuja polyuretaaneja vuonna 1987 (Woods 1987, 5). Kaikkien tuoteryhmien vuoden 2010 osuudet on ilmoitettuna kuviossa 1.

Polyuretaanin markkinanäkymä vuonna 2010



KUVIO 1. Polyuretaanin markkinanäkymä vuonna 2010 (Markets&Markets, 2011, muokattu)

Tulevaisuuden näkymät polyuretaanielastomeereille ovat valoisat. Polyurethane Manufacturers Association, PMA:n vuonna 2011 teettämän tutkimuksen mukaan suurin osa polyuretaanien tuottajista uskoo alan kasvuun tulevana vuosina. Vuonna 2011 suurin osa markkinoilla tuotetusta polyuretaanielastomeeristä kului renkaiden valmistukseen ja puolustusteollisuuteen. Tutkimuksen mukaan 65 % tuottajista uskoo asiakkaiden siirtyvän käyttämään polyuretaanielastomeeriä jonkin muun elastomeerin sijasta. Kuviossa 2 on esitetty vuoden 2010 tilastot polyuretaanien käyttökohteista. (PMA 2010, 4–6.)



KUVIO 2. Polyuretaanielastomeerien käyttökohteet vuonna 2011 (PMA 2010, 5, muokattu)

2.2 Polyuretaani elastomeerinä

Käsite elastomeeri tarkoittaa suurimolekyylistä ainetta, joka venyttävän voiman poistamisen jälkeen palautuu alkuperäisiin mittoihinsa ja muotoonsa (Hanhi 2001, 42). Elastomeereiksi luokitellaan yleisesti polyuretaanit, termoplastit, silikonit ja kumit (Vink Finland Oy). Elastomeerien kovuutta ilmaistaan Shore A ja D -asteikoilla (Clemitson 2008, 122).

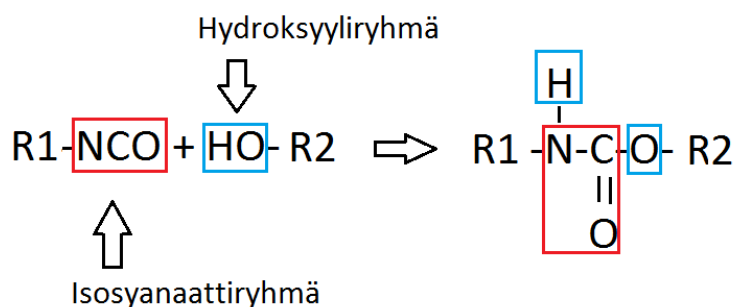
Erilaisia polyuretaanielastomeereja on paljon ja ominaisuuksiensa muokattavuuden ansiosta niitä voidaan käyttää räätälöitynä monenlaisiin käyttökohteisiin (Clemitson 2008, 5). Ne ovat saaneet jatkuvaa huomioita hyvän räätälöimismahdollisuuksiensa vuoksi (Kausch 1987, 28). Ominaisuuksiltaan polyuretaanit kestävät hyvin kulutusta, vetoa ja repimistä sekä sietävät hyvin öljyä ja kohtalaisesti vettä. Niillä on pitkä käyttöikä, hyvä korroosion vastustuskyky ja mekaaniset ominaisuudet. (Polyurethane stock shapes & parts, 2–4.) Lisäksi ne ovat muita polymeerejä vastustuskykyisempiä gammasäteilylle (Clemitson 2008, 134).

Polyuretaanielastomeereillä on etuja muita materiaaleja kohtaan. Muoveihin verrattuna niiden työstö on halvempaa, niillä on parempi elastinen muisti ja suurempi kovuusalue. Kumeihin verrattuna kuormituksen-, kulutuksen- sekä leikkauksen kestot ovat korkeampia ja suolaisen veden sieto on parempi. Metalleihin verrattuna polyuretaanielastomeereillä on korkeampi kulutuksenkesto, halvempi hinta, eivätkä ne kärsi korroosiota. (Polyurethane stock shapes... 4.)

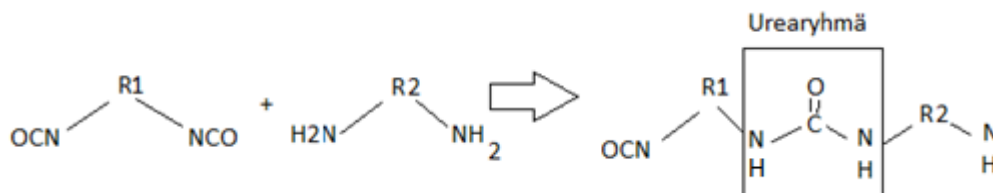
Polyuretaanielastomeerit voivat sisältää sekä kemiallisia että fysikaalisia ristisilloja. Kemialliset ristisillat ovat kovalenttisia sidoksia, joiden rikkominen vaatii paljon energiaa. Sidokset luovat rakenteesta kolmiulotteisen verkoston, joka ei purkaudu helposti lämmön vaikutuksesta. Fysikaaliset ristisillat ovat vetysidoksia, jotka muodostavat polymeerin lohkorakenteen. (Szycher 1999, 3–28–32.)

3 POLYURETAANIEN KOMPONENTIT

Polyuretaanit saavat nimensä isosyanaatin ja hydroksyyli ryhmän välisen reaktion loppu-
tuotteen, uretaaniryhmän mukaan. Polyuretaanit koostuvat pitkistä makromolekyyleistä,
jotka koostuvat linkittyneistä ketjuista. Näin ollen ketjujen kummassakin päässä pitää
olla luonnostaan funktionaalinen pää. (Forrest 2001, 3.) Diaminiit voivat reagoida iso-
syanaatin kanssa muodostaen urea-ryhmän. Tämä ryhmä on ominaisuuksiltaan saman-
kaltainen uretaaniryhmän kanssa. Kuvissa 3 ja 4 on esitetty uretaani- ja urearyhmien
muodostumisreaktiot. (Szycher 1999, 6-1.)



KUVIO 3. Uretaaniryhmän muodostuminen



KUVIO 4. Urearyhmän muodostuminen

3.1 Isosyanaatit

Valettavien polyuretaanielastomeerien valmistuksessa käytetään pääosin kolmea iso-
syanaattia. Yleisimmät kolme ovat MDI eli 4,4 difenyyliemetaanidi-isosyanaatti, TDI
eli tolueenidi-disosyanaatti ja NDI eli 1,5 naftaleenidi-isosyanaatti. Polyuretaanielasto-
meerien valmistuksessa tärkeimmät isosyanaatit ovat aromaattisia. Näistä kolmesta re-
aktiivisin on NDI ja vähiten reaktiivisin TDI. (Clemitsen 2008, 16.) Lisäksi on olemassa
vähemmän käytettyjä isosyanaatteja, kuten pPDI eli parafenyleenidi-isosyanaatti.

Aromaattiset isosyanaatit reagoivat yleisesti ottaen nopeammin, kuin alifaattiset isosyanaatit, kuten H_{12} MDI eli 4,4' -disykloheksyyliimetaanidi-isosyanaatti. Tähän vaikuttaa isosyanaattiryhmien sijainti isosyanaattimolekyylissä. (Clemitsen 2008, 16.)

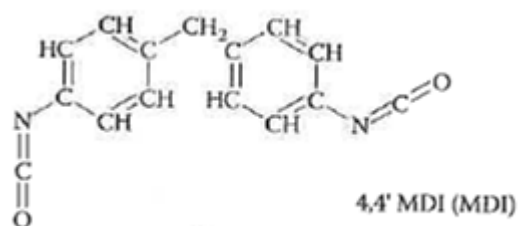
Isosyanaatti-ryhmän sisältävät yhdisteet saattavat tapauskohtaisesti aiheuttaa reaktiivisuutensa takia herkistymistä isosyanaateille. Yleisiä isosyanaateista johtuvia oireita ovat kutina, ärsytysyskä, tukkoinen nenä ja nielun pistely. Isosyanaatit saattavat myös altistaa myös allergisille sairauksille kuten astmalle, allergiselle nuhalle ja alveoliitille (keuhkorakkula-tulehdus). Ilmeisesti TDI:n aiheuttamalla astmalla on pitkäaikaisin parantumisprosessi. Oireita aiheuttavat sekä alifaattiset että aromaattiset isosyanaatit. (Piirilä 2013.)

3.1.1 Aromaattiset isosyanaatit

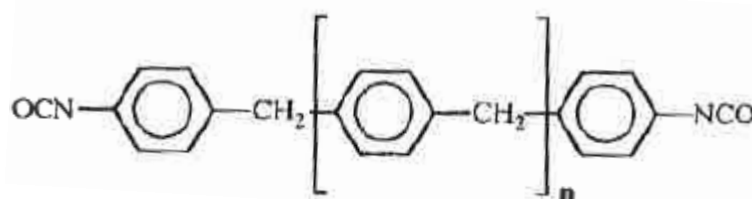
Aromaattiset isosyanaatit sisältävät bentseenirenkaan rakenteessaan, joka jäykistää polymeeriketjua. Bentseenirenkaiden läsnäolo nostaa materiaalin sulamispistettä ja kovuutta, mutta vähentää elastisuutta. (Szycher 1999, 3-24.)

MDI on monipuolinen polyuretaanin raaka-aine, josta valmistetaan tuotteita monipuolisesti. Sitä käytetään etenkin polyuretaani vaahdon sekä puolikovan ja kovan polyuretaanin valmistamiseen. (BASF the Chemical Company.) MDI:n vahvuuksiin voidaan laskea hyvä hydrolyysinkesto ja TDI:ia korkeampi kimmoisuus (Polyurethane Sheets, Rod & Polyurethane Casting). Lisäksi MDI:llä on hyvä repimislujuus, kulutuksen kesto sekä liuotin kestävyys (Chemtura, 2013).

MDI on ominaisuuksiensa puolesta hyvä isosyanaatti korkean suorituskyvyn elastomeereihin, kiinteisiin vaahtoihin ja sideaineisiin. (Szycher 1999, s 4-26, 28.) MDI:sta valmistetaan tuotteita kuluttaviin kohteisiin, sihteihin, siirtolaitteisiin, lumiauroihin ja pyyhkimiin (Vink Finland Oy). Siitä on olemassa myös polymeerinen versio pMDI, jossa MDI-ryhmät ovat linkitettyinä peräkkäin. Tästä valmistetaan kiinteitä ja kimmoisia vaahtoja, liimoja, päällysteitä ja RIM- eli reaktiovaluelastomeerejä (reaction injection moulding). (Szycher 1999, s 4-30, 28.) Kuviossa 5 on esitelty 4,4' MDI:n rakenne ja kuviossa 6 on esitelty pMDI:n rakenne.



KUVIO 5. 4,4' MDI (Clemitson 2008, 235, muokattu)

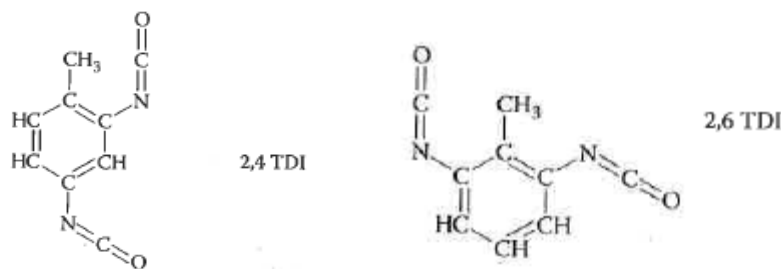


KUVIO 6. Polymeerinen MDI, pMDI, (Szycher 1999, 4-30, muokattu)

TDI:lla on kaksi isomeeria: 2,4-TDI ja 2,6-TDI. Näistä 2,4-TDI on reaktiivisempi kuin 2,6-TDI, johtuen sen aseman 4 isosyanaatista, joka on sijoittunut metyyliryhmästä laskettuna 4:een hiileen. (Woods 1987, 30.) Yleensä isosyanaattina käytetään pelkästään 2,4-TDI:ia, tai suhteessa 80:20, jossa 2,4-TDI:ia on enemmän. Puhtaasta 2,4-TDI:sta valmistetaan korkeamman suorituskyvyn materiaalia. (Clemitson 2008, 16–18.)

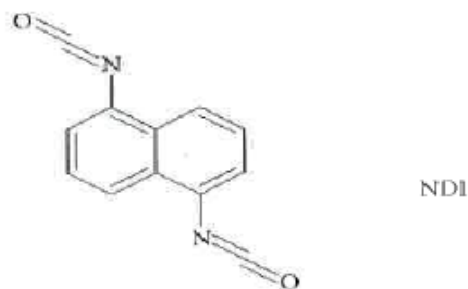
TDI-polyuretaania valmistetaan perinteisesti esipolymeeriseoksesta, jossa vapaan isosyanaatin määrä on noin 3 %. TDI:n vapaan isosyanaatin haihtumisen määrä edellyttää hyvää ilmanvaihtoa ja työturvallisuuden tarkkaa suunnittelua sen terveyshaitoista johtuen. Nykyään on kuitenkin mahdollista valmistaa esipolymeeriseos, jossa vapaata TDI:ia on vain 0,1 %:ia. Tämä parantaa merkittävästi työntekijöiden työturvallisuutta TDI:n kanssa työskennellessä. (Fuest 2001, 5.)

TDI:sta valmistetaan yleensä joustavaa vaahtoa huonekalujen sisuksiksi ja kulkuneuvojen komponenteiksi (BASF the Chemical Company). TDI:sta valmistetut tuotteet kestävät paremmin kosteutta verrattuna MDI-pohjaisiin tuotteisiin. Niillä on myös lyhyempi jähmettymisaika ja jälkikypsytyksen tarve (Polyurethane Sheets...). Kuviossa 7 on esitelty TDI:n käytetyimmät isomeerit.



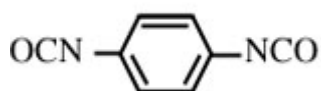
KUVIO 7. TDI isomeerit (Clemitsen 2008, 235, muokattu)

NDI on aggressiivisesti reagoiva isosyanaattityyppi, joka koostuu kahdesta isosyanaattiryhmästä ja kahden bentseenirenkaan muodostamasta naftaleeni-ryhmästä. NDI molekyylissä molemmat isosyanaattiryhmät ovat toisiinsa nähden yhtä kaukana. Näin ollen sen isosyanaattiryhmät reagoivat myös yhtä nopeasti. NDI:sta ja polyesteripolyolista valmistettu esipolymeeri on niin herkästi reagoivaa, että ilman ketjunjatkajien lisäystä tietyn määrääjän kuluessa, esipolymeeriseos reagoi itsensä kanssa muodostaen ei-toivotun lopputuloksen. (Clemitsen 2008, 24–25.) NDI-pohjaisilla polyuretaanielastoimeereilla on hyvä värinänvaimennuskyky, kulutuksen- ja korroosionkesto sekä lämmönkesto (korkeintaan 120 °C). Käyttökohteita ovat laakerit, valssien ja juoksupyörien päällysteet, holkit ja muut rasituksen sekä värinän alla olevat osat. (Shenzhen Pepson Industrial... 2013.) NDI:n molekyylirakenne on esitetty kuviossa 8.



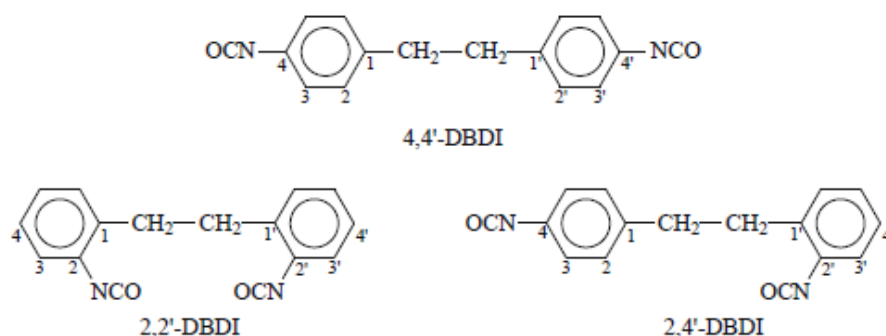
KUVIO 8. NDI (Clemitsen 2008, 236, muokattu)

pPDI on erikoisisosyanaatti, joka tarjoaa erinomaisia ominaisuuksia verrattuna muihin isosyanaatteihin. Sen dynaamiset ominaisuudet ovat huippuluokkaa ja sillä on erinomainen kulutuksenkesto, jäännöspuristuma, öljynkesto, lämmönsieto ja taipuisuus. Se koostuu bentseenirenkaasta, jonka sivuilla on symmetrisesti isosyanaattiryhmät. pPDI:stä valmistetaan tiivisteitä, pumpun kalvoja, paperikoneen belttejä, iskunvaimentimia, puskureita ja rullia. Kuviossa 9 on esitelty pPDI:n rakenne. (DuPont Chemicals and Fluoroproducts, 2010.)

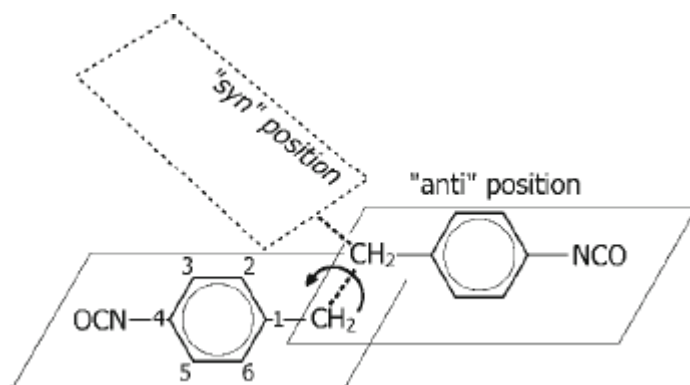


KUVIO 9. pPDI:n rakenne (DuPont Chemicals and Fluoroproducts, muokattu)

DBDI, eli dibentsyyli-di-isosyanaatti, on uusi laboratoriossa syntetisoitu di-isosyanaatti. Se vastaa rakenteeltaan MDI:a, mutta yhden metyyliiryhmän tilalla on kaksi metyyliiryhmää. Siitä on olemassa kolme isomeeriä: 2,2'-DBDI, 2,4'-DBDI ja 4,4'-DBDI, joista 4,4'-DBDI on käytännöllisin. Nämä ovat esitettyinä kuviossa 10. DBDI:n reaktiivisuus on hyvin lähellä 4,4'-MDI:a. DBDI:sta tekee mielenkiintoisen molekyylin geometria, joka mahdollistaa kaksi asentoa, ”anti-” ja ”syn-asennot”. Nämä on esitetty kuviossa 11. Kaksiasentoisuus puolestaan tuo mahdollisuuden kovien lohkojen tiiviimpään pakkautumiseen ja sitä kautta mahdollistaa kiteytyvämmän polyuretaanin. Kiteytyminen voi vaikuttaa myönteisesti vetolujuuteen, kovuuteen ja taivutusvastukseen. (Prisacariu 2011, 10–11, 95.) Tiivis pakkautuminen mahdollistaa myös suuremman määrän vetysidoksia, jotka puolestaan parantavat polyuretaanin mekaanisia ominaisuuksia ja lämmönkestoa. Mahdollisuus tiiviiseen pakkautumiseen edesauttaa myös kovien lohkojen koon kasvamista, joka puolestaan parantaa murtovenymää, kestävyyttä ja elastista kerrointa. (SAGE journals, 2013.)



KUVIO 10. 4,4'-dibentsyyli-di-isosyanaatti (Prisacariu 2011, 18)



KUVIO 11. DBDI:n mahdolliset asennot (Prisacariu 2011, 11)

3.1.2 Alifaattiset isosyanaatit

Toinen orgaaninen ryhmä, jota käytetään polyuretaanien valmistukseen, on alifaattiset isosyanaatit. Niistä puuttuu aromaattinen bentseenirakenne, mutta ne voivat kuitenkin sisältää rengasrakenteita tai koostua vain suorista hiilivetyketjuista. Alifaattisten isosyanaattien käyttö teollisuudessa rajoittuu niiden korkean hinnan vuoksi vain erikoiskohteisiin, joissa erityisominaisuudet ovat tärkeitä. Alifaattiset di-isosyanaatit eivät värjäydy keltaiseksi ajan mittaan, koska niiden rungosta puuttuvat kaksoissidokset. Niillä on kuitenkin riittävä iskun kestävyys käytettäväksi esimerkiksi silmien suojuksiin. Alifaattisten isosyanaattien reaktiivisuus on matalampi, kuin aromaattisten di-isosyanaattien, mikä aiheuttaa ongelmia polyuretaanien valmistukseen esipolymeeritekniikalla. Niistä valmistettuja tuotteita valmistetaan pääasiassa yksivaihe- ja kvasipolymeeritekniikalla. (Clemitson 2008, 18–19.) Taulukossa 1 on lueteltu useimmat alifaattiset di-isosyanaatit.

TAULUKKO 1. Yleisimmät alifaattiset isosyanaatit (Clemitson 2008, 237, muokattu)

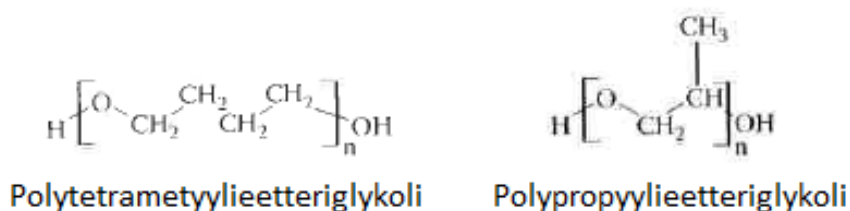
Nimi:	Lyhenne:
4,4'-disykloheksyyliimetaanidi-isosyanaatti	H ₁₂ MDI
1,6-di-isosyanaattiheksaani	HDI
5-isosyanaatti-1-isosyanaattimetyyli-1,3,3-trimetyylisykloheksaani	IPDI
1,3-di-isosyanaattisykloheksaani	H ₆ XDI

3.2 Polyolit

Polyolit ovat polymeerisiä materiaaleja, joiden moolimassa on 200 - 12000 g/mol. Ne sisältävät vähintään kaksi hydroksyyliiryhmää. Kahden hydroksyyliiryhmän molekyyliä kutsutaan dioliksi, kolmen trioliksi. Polyolien rakenteilla voidaan vaikuttaa tuotteen lopullisiin ominaisuuksiin. (CD Rapra, slide 2). Polyuretaanien joustavuus johtuu polyolien muodostamista pehmeistä segmenteistä. Polyolin moolimassa on vaikuttava tekijä kovien segmenttien tiheyteen polyuretaanin rakenteessa. Tästä syystä se vaikuttaa myös polyuretaanin kovuuteen, kimmoisuuteen ja jäykkyyteen. Moolimassaltaan pienempi polyoliketju mahdollistaa kovien segmenttien tiheämmän muodostumisen ja sitä kautta kovempaa polyuretaania. (Clemitsen 2008, 13, 118.) Polyuretaanielastomeerien valmistuksessa käytetään pääosin polyeettereitä ja polyestereitä. Kummallakin on omat hyvät ja huonot puolensa ja ne mahdollistavat näin lopullisen polyuretaanituotteen ominaisuuksien monipuolisen muuntamisen. Erikoiselastomeerejä tehdessä on mahdollista käyttää myös akryylisiä polyoleja. (Rapra CD, 5, 10).

3.2.1 Polyeetterit

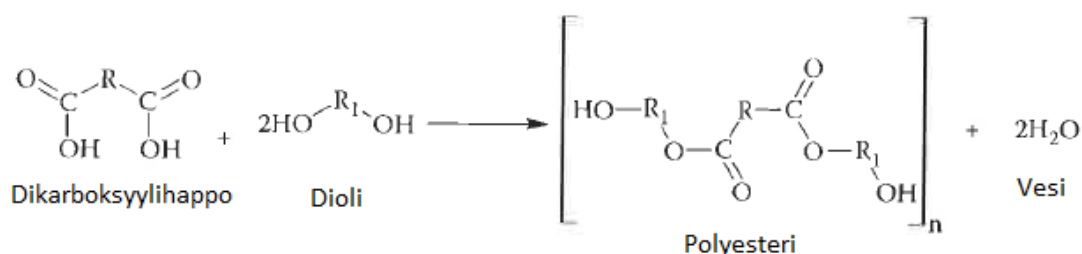
Polyeettereitä käytetään paljon teollisuudessa. Polyestereihin verrattuna polyeetterit ovat paljon hydrolyysiä kestävämpiä ja tuottavat joustavampia polyuretaaneja. (Clemitsen 2008, 14.) Tämä on seurausta siitä, että polyeettereiden lasisiirtymä on matalampi ja ne eivät pysty muodostamaan yhtä voimakkaita ketjujen välisiä voimia kuin polyesterit. (Prisacariu 2011, 105.) Käytetyimmät polyeetterit valetuissa polyuretaaneissa ovat polypropyleenieeteriglykoli (PPG) ja polytetrametyyliglykoli (PTMEG). Näistä PTMEG antaa huomattavasti paremmat fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet verrattuna PPG:iin. PTMEG on kuitenkin kalliimpaa, joten PPG:a muokkaamalla on tuotu markkinoille polyeettereitä, jotka pääsevät lähemmäksi PTMEG:n ominaisuuksia. Ohessa kuvavat yleisimmistä polyeettereistä. (Clemitsen 2008, 13–15.) Kuviossa 12 on esitelty polytetrametyylieetteriglykolin ja polypropyylieetteriglykolin molekyyli rakenne.



KUVIO 12. PTMEG ja PPG (Clemiston 2008, 14, muokattu)

3.2.2 Polyesterit

Polyesterit muodostavat di-isosyanaattien kanssa fysikaalisilta ominaisuuksiltaan lujia ja sitkeitä polyuretaaneja. Ne sietävät hyvin erilaisia öljyjä, mutta kärsivät polyeettereistä poiketen paljon hydrolyysistä ja mikro-organismien hyökkäyksistä. Yleisimmät polyesteripolyolit ovat dikarboksylihappojen ja diolien reaktiotuotteena syntyvät polyesterit sekä polykaprolaktoneista valmistetut polyesterit. Näistä ensimmäinen ryhmä tuottaa polyestereitä, jotka kestävät hyvin liuottimia, kuumuutta, repimistä ja kulutusta. (Clemiston 2008, 15.) Kuviossa 13 esitellään tällaisen polyesterin valmistusperiaate.



KUVIO 13. Adipiinihapon ja diolin reaktio (Clemiston 2008, 13, muokattu)

Polykaprolaktonipolyesterit valmistetaan avaamalla polykaprolaktonirengas ja lisäämällä päihin hydroksyyli-ryhmät. Nämä polyesterit kestävät rakenteensa ansiosta edellistä ryhmää paremmin hydrolyysiä, ja sijoittuvatkin hydrolyysinkestoltaan PTMEG:in ja muiden polyesterien välivaiheille. Polykaprolaktonia voidaan käyttää myös Nylonien valmistuksessa. (Clemiston 2008, 16.)

3.2.3 Polykarbonaatti polyolit

Polykarbonaatti pohjaiset polyolit ovat erittäin hydrolyysinkestäviä, joten siitä valmistetut polyuretaanit ovat erittäin pitkäikäisiä. Vastaavien polyuretaanien pehmeillä segmenteillä on taipumus kiteytyä, joka vähentää polyuretaanien taipuisuutta matalissa lämpötiloissa. Polykarbonaattipohjaiset polyuretaanit kehitettiin ratkaisemaan tämä ongelma. Lisäksi ne muistuttavat myös muilta ominaisuuksiltaan polyesteripohjaisia polyuretaaneja. (Szycher 1999, 5-13; Clemitson 2008, 16.)

3.3 Ketjunjatkajat

Ketjunjatkajat ovat moolimassaltaan matalia yhdisteitä, jotka antavat polyuretaaneille elastomeerisiä ominaisuuksia. Funktionaalisuudeltaan kahden arvoisista yhdisteistä käytetään nimeä ketjunjatkajat ja sitä funktionaalisuudeltaan korkeammista käytetään nimeä ristosilloittajat. Ne mahdollistavat kovien lohkojen syntymisen polyuretaaneissa ja sitä kautta vaikuttavat tuotteen lopullisiin mekaanisiin ominaisuuksiin. (Szycher 1999, 6-1.) Ketjunjatkajamolekyylin symmetrisyys vaikuttaa kovien lohkojen muodostumiseen ja edesauttaa faasierottumista polyuretaanissa (Prisacariu 2011, 10).

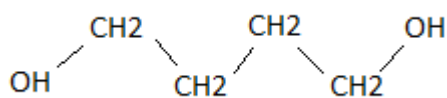
Ketjunjatkajat vaikuttavat lopullisen tuotteen ominaisuuksiin, joten niiden valinta tulisi suorittaa vaadittavien ominaisuuksien mukaan. Ketjunjatkamiseen käytetään pääasiassa kahta kemiallista ryhmää; hydroksyylejä ja diamiineja. Hydroksyyliyhdisteistä käytetään pääasiassa dioleja, mutta mikäli lopulliseen tuotteeseen vaaditaan enemmän ristosilloitusta, käytetään myös trioleja. Diolit tarjoavat hyvät ominaisuudet ja prosessinopeuden MDI-pohjaisilla polyuretaaneilla, kun taas diamiinit toimivat TDI-pohjaisten tuotteiden kanssa paremmin. (Clemitson 2008, 19).

3.3.1 Hydroksyyliketjunjatkajat

Hydroksyyliketjunjatkajat sisältävät joko yhden tai useampia hydroksyyliiryhmiä. Yksinkertaisin hydroksyyliketjunjatkaja on vesi, H_2O . Vesi reagoi isosyanaattipään kanssa muodostaen uretaaniryhmän ja hiilidioksidia. Vesi on halpa vaihtoehto, mutta polyure-

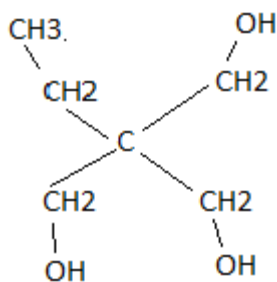
taanista tulee heikkoa ja vapautuva hiilidioksidi vaahdottaa helposti polyuretaanin. Tämä ei ole toivottavaa valettavassa elastomeerissä. (Clemitson 2008, 12, 21–23.)

Käytettäessä dioleja reaktiossa ei synny hiilidioksidia ja reaktion lopputuotteena syntyy vain uretaaniryhmiä ja sitä myöten puhdasta polyuretaania. Yleisin käytetty dioli on 1,4-butaanidioli, BDO. Hydroksyyliketjunjatkajan moolimassa on vaikuttavassa roolissa ominaisuuksiin nähden. Mitä lyhyempi hydroksyyliketjunjatkaja on, sitä parempi jään-
nösipuristuma ja korkeampi sulamispiste polyuretaanille muodostuu. Diolien säilömisessä tulee olla erittäin varovainen niihin absorboituvan veden takia. Suurimolekyyllisiä polyoleja, kuten polyestereitä ja polyeettereitä, voidaan myös käyttää ketjunjatkajina. Tällöin ne toimivat pehmittimenä, joilla säädetään valmiin polyuretaanin kovuutta. Niitä käytettäessä pitää sekä funktionaalisuus että moolimassa ottaa reseptien laskennassa huomioon. Moolimassaltaan pienemmissä dioleissa pitää estää veden pääsy polyoliin. (Clemitson 2008, 22–23.) Kuviossa 14 on esitelty 1,4-butaanidioli.

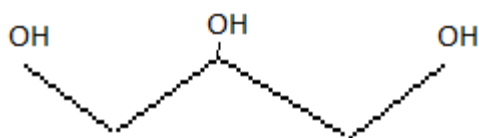


KUVIO 14. 1,4-butaanidioli (Chemsyntesis, muokattu)

Trioleja käytetään, kun halutaan ristosilloittaa polyuretaani. Eräs käytetty trioli on trimetylolipropaani, TMP. Tällöin reaktion lämpötila ei vaikuta kemiallisten sidosten syntymiseen, kuten allofanaatti- ja biurettireaktioissa. Tällä tavoin ristosilloittuneen materiaalin kovien lohkojen tiheys on matalampi, joka johtaa pehmeämpään materiaaliin. Tällöin materiaalissa ei pääse syntymään vetysidoksia, koska molekyyliketjut erkanevat toisistaan. Myös glyserolia voidaan käyttää, mutta sen vedenabsorptiokyky tulee huomioida. (Clemitson 2008, 22.) Kuvioissa 15 ja 16 on esitelty polyuretaanin valmistuksessa käytettyjä hydroksyyliketjunjatkajia: Trimetylolipropaani ja glyseroli.



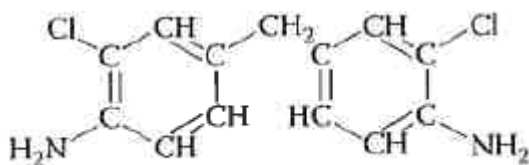
KUVIO 15. Trimetylolipropaani (Chemicaland21, muokattu)



KUVIO 16. Glyseroli (Chemspider, muokattu)

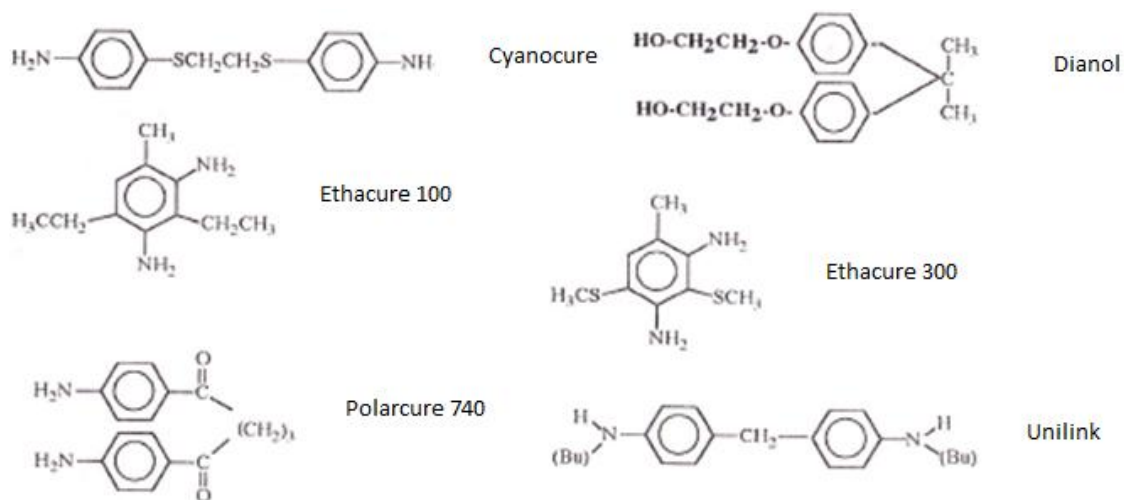
3.3.2 Diamiiniketjunjatkajat

Diamiinit muodostavat isosyanaattien kanssa urearyhmän. Ne ovat TDI-pohjaisten polyuretaanien käytetyin ketjunjatkamisryhmä. On todettu, että yksinkertaiset amiinit ovat reaktioltaan liian kiivaita käytettäväksi ketjunjatkajina. Tämän seurauksena diamiineihin on lisätty esimerkiksi klooriatomeja hidastamaan reaktiota. Molekyylien muokkaus voi kuitenkin johtaa myös huonompiin ominaisuuksiin. Eräs onnistuneesti muokatuista molekyyleistä on 4,4-metyyli-bis-2-kloroaniliini (MOCA). Se antaa hyvät ominaisuudet polyuretaanielastomeerille, mutta sitä pidetään mahdollisesti syöpää aiheuttavana yhdisteenä. Tämän takia sen käyttöturvallisuuteen täytyy kiinnittää erityistä huomiota. Myös alueellisia lakeja ja sääntöjä tulee noudattaa aineen käyttöä koskien. Diamiini markkinoilla on nykyään paljon uusia diamiineja ja yksi MOCA:n korvaaja on Lonzacure[®] MCDEA, joka parantaa polyuretaanin ominaisuuksia verrattuna MOCA:aan. Se on kuitenkin olomuodoltaan kiinteä ja sen sulamispiste on 88 - 90 °C, joten sen käyttö on ongelmallista. MCDEA:n terveysriskit ovat kuitenkin pienemmät, kuin MOCA:lla. (Clemitsen 2008, 20–21, 201.) Kuviossa 17 on esitelty MOCA.



KUVIO 17. 4,4-metyylibis-2-kloroaniiliini (Qingdao Hnegke Fine Chemicals... , muokattu.)

Markkinoilla on tällä hetkellä paljon kaupallisia diamiineja, joilla on etuja toisiinsa nähden. Diaminit ketjunjatkajana käytettynä antavat polyuretaanille hyvät mekaaniset ominaisuudet ja korkeamman sulamispisteen. (Szycher 1999, 3-30–31.) Haittapuolena on kuitenkin lämmönkeston laskeminen dioleihin verrattuna. Diamiinien käyttö katalyytin avulla vaikeuttaa polyuretaaneissa haitallisten allofanaatti- ja biureettiryhmien muodostumista. (Clemitson 2008, 21). Yleisiä kaupallisia diamiineja ovat, Cyanocure, Dianol, Ethacure 100, Ethacure 300, Polarcure 740 ja Unilink (Szycher 1999, 6-4). Nämä diamiinit ovat esitetty kuviossa 18.

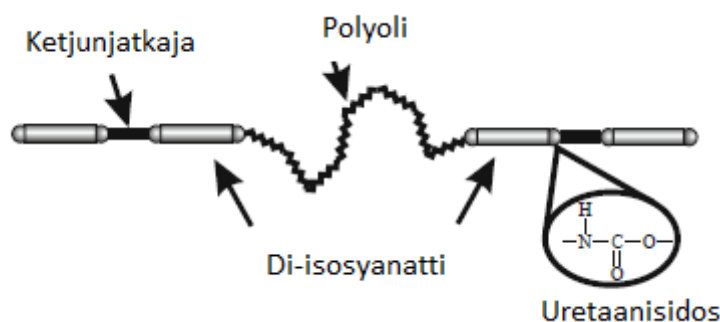


KUVIO 18. Käytettyjä ketjunjatkaja diamiineja (Szycher 1999, 6-4, muokattu)

4 POLYURETAANIEN RAKENNE

Erilaisten polyuretaanien molekyyliarakenteiden lukumäärä on lähes rajaton. Ainoa rajoittava tekijä on uretaaniryhmän läsnäolo molekyyliarakenteessa. Ureetaaniryhmien lukumäärälle ei siis ole asetettu raja-arvoa. Polyuretaanit ovat polymeerejä, joita tuotetaan polyadditioreaktiolla di-isosyanaatista tai polymeerisestä isosyanaatista, polyolista, ketjunjatkajista, katalyyteistä ja lisäaineista. Itse uretaaniryhmä syntyy isosyanaatin reagoimassa polyolin hydroksyyliiryhmän kanssa, joka on esitetty opinnäytetyön kappaleessa 3. (Clemitson 2008, 1.) Polyuretaanit koostuvat pitkistä makromolekyyleistä, jotka koostuvat linkittyneistä ketjuista. Näin ollen ketjujen kummassakin päässä täytyy olla luonnostaan funktionaalinen pää. (Forrest 2001, 3.) Polyuretaanielastomeerit voivat sisältää sekä kemiallisia että fysikaalisia ristsilloja. Kemialliset ristsillat ovat kovalenttisia sidoksia, joiden rikkominen vaatii paljon energiaa. Polyuretaaneissa kemialliset sidokset voidaan luoda tri- tai multifunktionaalisilla polyoleilla, polyamideilla tai ketjunjatkajilla. Kovalenttiset sidokset luovat rakenteesta kolmiulotteisen verkoston, joka ei purkaudu helposti lämmön vaikutuksesta. Fysikaaliset ristsillat ovat vetysidoksia, jotka muodostavat polymeerin lohkorakenteen. (Szycher 1999, 11-1.)

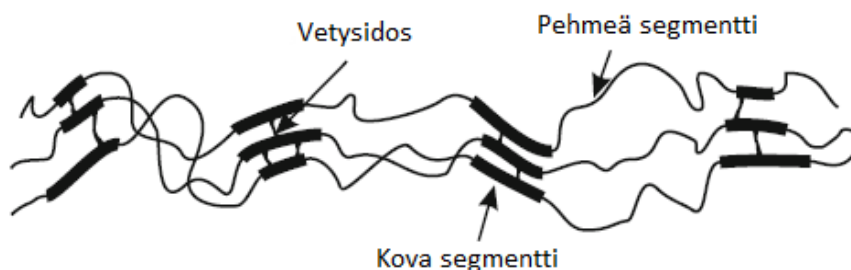
Polyuretaanien molekyylirakennetta ei voida esittää yhdellä rakenteellisella osalla, toisin kuin useimmat polymeerit. Se voidaan purkaa tertiäärirakenteeseen, sekundäärirakenteeseen ja primäärirakenteeseen. Polyuretaanin primäärirakenne koostuu yhteen liittyneistä polyoliketjuista, ketjunjatkajista ja di-isosyanaateista. Tämä on havainnollistettu kuviossa 19. (Prisacariu 2011, 3–4.)



KUVIO 19. Primäärirakenne (Prisacariu 2011, 4, muokattu)

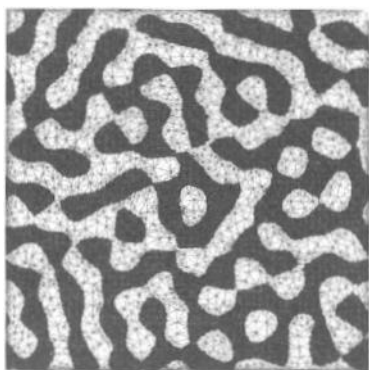
Sekundäärirakenteessa primäärirakenteisen ketjut alkavat linkittyä vetysidosten välityksellä toisiinsa. Linkittyminen tapahtuu uretaaniryhmän vedyn kautta, jolla se voi muo-

dostaa sidoksen ester-, eetteri- tai uretaaniryhmän kanssa. Vetysidosten syntyessä alkaa ilmaantua lohkoutumista. (Prisacariu 2011, 3.) Aromaattisten di-isosyanaattien bentseenirenkaiden ollessa samansuuntaisesti päällekkäin, syntyy näiden välille vetysidoksia (Uhlig 1999, 138). Kuviossa 20 on esitetty sekundäärirakenne.



KUVIO 20. Sekundäärirakenne (Prisacariu 2011, 5, muokattu)

Kun segmentit kasvattavat kokoaan, polyuretaanin rakenne alkaa muuttua kahden faasi-ryhmän sekoitukseksi (Uhlig 1999, 138–139). Faasiryhmien väliset vuorovaikutukset muodostavat polyuretaaneille ominaisen faasirakenteen, joka koostuu pehmeistä ja kovista segmenteistä. Kovien ja pehmeiden segmenttien välillä on eroja polaarisuudessa ja kemiallisessa käyttäytymisessä. Syy nimeämiseen tulee näiden segmenttien käyttäytymisestä ympäröivässä lämpötilassa. Pehmeiden segmenttien lasisiirtymä on alhaisemmassa lämpötilassa kun taas kovien segmenttien lasisiirtymä on korkeammassa lämpötilassa. Kovat segmentit ovat rakenteellisesti vuorottelevia di-isosyanaattiketjunjatkajakasjoja. Ne ovat seurausta esipolymeerin ja ketjunjatkaja reaktiosta, jossa ketjuun syntyy joko uretaaniryhmä tai urearyhmä riippuen ketjunjatkajan toiminnallisesta ryhmästä. Kovien segmenttien korkeassa lämmössä sijaitsevien lasisiirtymien ansiosta segmentti käyttäytyy jäykästi fyysisenä ristasiltana ja täytepaleena pehmeiden segmenttien välissä. (Fried 2003, 276; Prisacariu 2011, 3–4.) Kuviossa 21 on esitetty teoreettisen faasirakenteen malli jossa kovien ja pehmeiden lohkojen jakauma on 50:50.



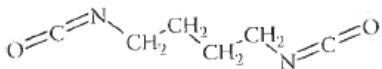
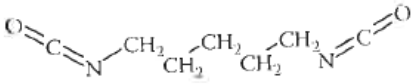
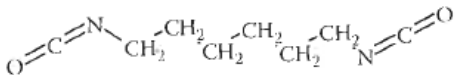
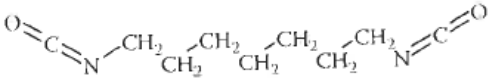
KUVIO 21. Teoreettinen faasirakenteen malli (Mills 2005, 115)

Faasirakenneaste ja rakenne määräytyvät pehmeän ja kovan segmentin kemiallisesta luonteesta ja koosta, käytetystä isosyanaatista, polyolin moolimassasta ja ketjunjatkajasta. Siihen vaikuttavat osaltaan myös uretaaniryhmien välisten vetysidosten muodostuminen, tuotantoprosessi ja reaktio-olosuhteet. Faasit sisältävät kumpaakin segmenttiä, ja faasin luonne määräytyy segmenttien suhteen mukaan. Mikäli faasi sisältää paljon pehmeää segmenttiä, käyttäytyy se elastisesti. Päinvastoin kuin paljon kovaa segmenttiä sisältävä faasi, joka käyttäytyy kiinteästi. (Prisacariu 2011, 24.)

Normaalisti mikrofaasien erottuminen on epätäydellistä ja faasit sisältävät jonkin verran kumpaakin segmenttiä. Toiminnallisten alueiden koko kasvaa 10 - 20 nanometriin kovan segmentin määrän kasvaessa. Kovien alueiden muodot voivat vaihdella, ne voivat ilmetä 5 - 20 nanometrin kehinä tai pitkinä 5 nanometrin paksuisina ja 50 - 300 nanometrin pituisina tikkuina. (Prisacariu 2011, 4–5.)

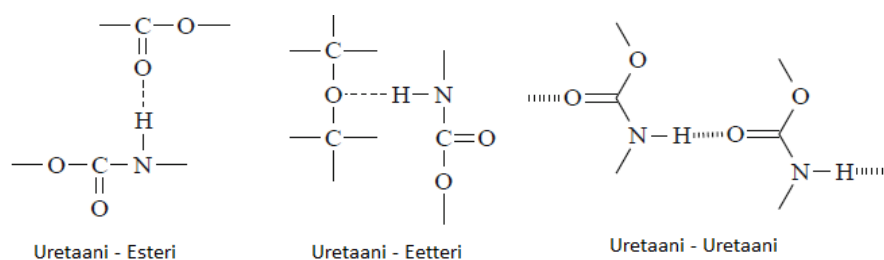
4.1.1 Vetysidokset

Vetysidoksia syntyy kun molekyyliin sitoutunut vety jää molekyylistä katsoen elektropositiiviseksi ulkoreunaltaan. Tällöin viereisen molekyylin elektronegatiivinen atomi voi jakaa omat ylimääräiset elektroninsa vedyn kanssa. Nämä sidokset ovat erittäin tärkeitä polyuretaanille. Näiden rikkomiseen vaaditaan tyypillisesti 1,5 - 6 kcal/mol ja niiden pituus on noin 3 Å. (Szycher 1999, 3-29.) Isosyanaatin ja ketjujatkajan molekyylien muodon oletetaan vaikuttavan vetysidosten syntymiseen. Mikäli molekyylien välillä on steerisiä esteitä, ei vetysidoksia pääse muodostumaan. Parillisen määrän hiiliatomeja sisältävien alifaattisten di-isosyanaattimolekyylien on todistettu muodostavan enemmän vetysidoksia, kuin parittoman määrän hiiliatomeja omaavien alifaattisten di-isosyanaattien. Tämä ilmenee kiehumispisteiden kohoamisena. Isosyanaattipäiden osoittaessa eri suuntaan, vetysidoksia pääsee syntymään enemmän. Tällöin yhdisteen kiehumispiste kasvaa. (Clemitson 2008, 19.) Kuviossa 22 on esitetty yleisiä alifaattisia di-isosyanaatteja ja näiden kiehumispisteitä.

Alifaattisia di-isosyanaatteja	Kiehumispiste
 1,4-di-isosyanaattibutaani	190 °C
 1,5-di-isosyanaattipentaani	156 °C
 1,6-di-isosyanaattiheksaani	180 °C
 1,7-di-isosyanaattiheptaani	152 °C

KUVIO 22. Vetysidoksien vaikutus kiehumispisteen nousuun (Clemitson 2008, 20, muokattu)

Uretaaniryhmien väliset vetysidokset luovat paikallisen kovan segmentin, joka toimii fysikaalisena ankkurina tai ristisiltana elastomeeriä venytettäessä (Fried 2009, 377). Polyuretaanissa pehmeät ja kovat segmentit linkittyvät toisiinsa uretaaniryhmän kovalenttisilla sidoksilla ja vetysidoksilla. Ne ovat järjestäytyneet normaalisti toiminnallisten segmenttien rajalle. Uretaaniryhmä kykenee muodostamaan vetysidoksia muiden ryhmien kanssa. Tämä on esitetty kuviossa 23. (Prisacariu 2011, 5.)



KUVIO 23. Vetysidoksien muodostumispaikkoja (Prisacariu 2011, 5, muokattu)

Vetysidokset ovat vaikuttavia tekijöitä uretaaniryhmän muodostumisen kinetiikassa. Esilämmittysprosessi suosii vahvempien vetysidosten muodostumista ja nostaa polyuretaanin sulamispistettä. Samalla se tasoittaa laatua syntyvässä polymeeriverkostossa. Maksimimäärä vetysidoksia välifaasissa on komponenttien sekoitusvaiheessa. Homo-

geenisessä polyuretaanissa, joka sisältää vain kovaa segmenttiä, on enemmän vetysidoksia kuin polyuretaanissa, jossa on osittaista kovien ja pehmeiden segmenttien sekoittumista. (Prisacariu 2011, 5.)

Vetysidosten määrä lisääntyy kovien lohkojen kasvun myötä ja vaikuttaa ennen kaikkea polyuretaanin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Mitä enemmän polyuretaanissa on vetysidoksia sitä korkeammaksi sen kiteisyys muuttuu. Tämä vaikuttaa parantavasti kestävyteen, jäykkyyteen, tiheyteen, liuotintenkestoon, sameuteen, dynaamiseen väsymiseen, lämmönkestoon, sulamispisteeseen ja kemialliseen kestävyteen. Sen sijaan polyuretaanin amorfisen puolen lisääminen kehittää lasisiirtymälämpötilan selvyyttä, läpinäkyvyyttä, tiheyden laskua, iskunkestoa ja sulamisaluetta. (Szycher 1999, 2-19.)

Vetysidoksia syntyy polyuretaanissa lisää, kun se altistetaan vetoliikkeelle. Vetorasitus yhdensuuntaistaa segmenttejä, jolloin ne pääsevät muodostamaan enemmän vetysidoksia ja näin ollen lisäävät vetolujuutta. Vetäminen aiheuttaa myös pehmeiden segmenttien välisen vetysitoutumisen ja tätä kautta kiteytymisen. (Szycher 1999, 2-17–18.) Samankaltainen ilmiö esiintyy kumilangassa, kun sitä venytetään. Sen pehmeät segmentit kiteytyvät kovassa vedossa, joka aiheuttaa kulutuksen ja vetolujuuden parantumista materiaalissa. (Mills 2005, 114–116.)

5 POLYURETAANIEN VALMISTUS

Polyuretaanien monipuolisuudesta johtuen, on valmistustekniikoitakin useampia. Näistä käytetyimpiä ovat yksivaihe, esipolymeeri ja kvasiesipolymeerimenetelmät (Hipp 2007, 27–29). Elastomeeripolyuretaanit valmistetaan yleensä sekoittamalla lähtöaineet keskenään ja valamalla sekoitus muottiin. Normaalisti lähtöaineita on kahdesta viiteen. Valamisen jälkeen polyuretaani lämpökäsitellään, jolloin polyuretaanin molekyylit järjestäytyvät uudestaan ja muodostavat vetysidoksia. Tällöin kappale saavuttaa täydet fysiikaaliset ja kemialliset ominaisuutensa. Kaiken edellytyksenä on kuitenkin oikeanlainen kemia polyuretaania valmistettaessa. (Clemitson 2008, 5.)

5.1.1 Yksivaihemenetelmä

Yksivaihemenetelmässä tuotetaan polyuretaani yksivaiheisessa prosessissa, jossa kaikki raaka-aineet sekoitetaan samaan aikaan ja saatetaan muottiin. Raaka-aineina ovat puhtaat isosyanaatit, polyolit, ketjunjatkajat, lisäaineet ja katalyytit. Woods (1987, 183) lisää, että menetelmässä voidaan käyttää blokattua isosyanaattia, joka aktivoituu vasta tarpeeksi korkeassa lämpötilassa. Blokkausaine kuitenkin vaikuttaa läsnäolollaan lopullisen tuotteen ominaisuuksiin. Tuotteen valmistumisen kannalta on tärkeää, että raaka-aineita sekoitetaan täsmälleen oikea määrä sekoittimessa. Yksivaihemenetelmän huonona puolena pidetään suurta eksotermisen energian määrää, joka tulee johtaa muotista pois. Vapautuva energia on seurausta esipolymeerin muodostumisesta ja ketjunjatkamisista. Näin ollen tämä täytyy ottaa huomioon tuotteen seinämien paksuuksissa. Lopputuotteen seinämän paksuus täytyy pitää ohuena tuotteen vioittumisen estämiseksi. Laitteisto täytyy myös puhdistaa seuraavaa latausta varten. Yksivaihemenetelmä vaatii tarkkaa lämpötilansäätöä ja usean massavirran mittausta hyvän lopputuloksen aikaan saamiseksi. Menetelmä sopii parhaiten ohutseinäiselle tuotteelle, jota valmistetaan pitkiä tuotantosarjoja. (Clemitson 2008, 27, 65)

5.1.2 Esipolymeerimenetelmä

Esipolymeerimenetelmässä käytettävä isosynaatti saatetaan reaktioon valitun polyolin kanssa. Tällöin isosyanaattiryhmät reagoivat polyoliketjun päissä olevien hydroksyyli-ryhmien kanssa ja muodostavat isosyanaattipäisen esipolymeerin. Esipolymeeriä valmistetaan siten, että polyolin määrä toimii rajoittavana tekijänä. Normaalisti yhtä moolia polyolia kohtaan lisätään kaksi moolia isosyanaattia. (Clemitson 2008, 41–42.)

Esipolymeerimenetelmällä on useita etuja verrattuna yksivaihemenetelmään. Näitä ovat muun muassa tuotannon helpottuminen, vapaan höyrystyvän isosyanaatin pienempi määrä, valmiiksi suunniteltu molekyyli rakenne, vapautuvan eksotermisen energian pienempi määrä ja komponenttien helpompi käsiteltävyys. Näistä tärkeä turvallisuustekijä on erityisesti vapaan isosyanaatin määrän väheneminen. Isosyanaatit ovat terveysriskinä huomioitava. Esipolymeerin valmistuksessa polyoli ja isosyanaatti sekoitetaan yhteen, jolloin vapaat isosyanaatit liittyvät polyoliketjujen päihin. Samalla vapaan isosyanaatin määrä vähenee. Esipolymeerin muodostuessa polyolista ja isosyanaatista, molekyyli ketjujen moolimassa ja viskoottisuus kasvaa, joka taas laskee esipolymeerin höyrynpainetta ja näin ollen vähentää isosyanaatin höyrystymistä. Tällä on tärkeä vaikutus työturvallisuuteen. (Clemitson 2008, 23, 42–43.)

Esipolymeerimenetelmä mahdollistaa erilaisten esipolymeeriseosten valmistuksen. On mahdollista tehdä epävakaa tai vakaa esipolymeeri. Epävakaa esipolymeeriseos saadaan esimerkiksi sekoittamalla NDI:in ja polyesteripolyoli esipolymeeriksi. Tällaisen esipolymeeriseoksen reaktiivisuus on niin suuri, että sen ketjut tulee jatkaa diolilla tai vedellä yhden tai kahden tunnin sisällä. Muussa tapauksessa polymeeri alkaa reagoida itsensä kanssa muodostaen ei-toivotun lopputuloksen. (Clemitson 2008, 24.)

Vakaa esipolymeeri taas saadaan aikaan vähemmän reaktiivisilla isosyanaateilla, kuten TDI:lla ja MDI:lla, jotka sekoitetaan pienellä ylimäärällä polyesterin tai polyeetterin kanssa. Tällöin saadaan aikaiseksi seos joka on vakaudeltaan täysin toista luokkaa. Tällainen seos voidaan säilyttää kuivassa monta kuukautta. Ketjunjatkaminen tapahtuu joko dioleilla tai diamiineilla. (Clemitson 2008, 25.)

Esipolymeeritekniikassa lämpökäsittely on tärkeä vaihe polyuretaanielastomeerien lopullisten fysikaalisten ominaisuuksien saavuttamisessa. Polyuretaanit voivat vaikuttaa täysin valmiilta ja yli 60 Sh D:n yläpuolella olevat polyuretaanit osoittavat mitatessa oikeaa kovuutta, mutta ovat hauraita ilman jälkeensä tehtävää lämpökäsittelyä. Tämä tapahtuu siirtämällä muodostettu polyuretaani uuniin jälkikypsytysuuniin. Jälkikypsytysaika ja -lämpötila vaihtelevat polyuretaanien kemian mukaan. (Clemitsen 2008, 89.)

5.1.3 Kvasiesipolymeerimenetelmä

Kvasiesipolymeerimenetelmä muistuttaa esipolymeerimenetelmää, sillä siinäkin osa polyolista sekoitetaan etukäteen isosyanaattiin. Tällöin muodostuu lämpöä ja osa isosyanaateista reagoi polyolin kanssa. Tällaista seosta kutsutaan usein A- komponentiksi. (Clemitsen 2008, 27, 64.) Vapaan isosyanaatin määrä tällaisessa esipolymeerissä vaihtelee 12 - 25 % välillä. (Hipp 2007, 29.) Kvasiesipolymeeriseoksen reaktioiden loppuun saattamiseen käytetään tarvittava määrä polyolia ja ketjunjatkajaa, jotka sekoitetaan toisiinsa etukäteen. Tätä seosta kutsutaan B-komponentiksi. Menetelmässä pitää varmistaa liuotettavan polyolin liukeneminen täysin ketjunjatkajaseokseen. Mahdolliset faasierottumiset täytyy tarkastaa ajoittain. Polymeeri muodostuu lopulliseen muotoonsa kvasiesipolymeeriseoksen ja ketjunjatkajapolyoliseoksen reagoidessa keskenään. (Clemitsen 2008, 27, 64.)

Reaktiossa saatetaan tarvita erilaisia metallisia katalyyttejä riippuen prosessointilämpötilasta. Metalliset katalyytit nopeuttavat reaktiota ja ne myös tasoittavat reaktioastetta moolimassaltaan suurempien ja pienempien polyolien välillä. Katalyyteillä voidaan saavuttaa polymeerille paras polymeroitumisnopeus ja ominaisuudet. (Clemitsen 2008, 27, 64.)

Kvasiesipolymeerimenetelmän hyvänä puolena voidaan pitää eksotermisesti vapautuvan energian määrää. Tällöin reaktioiden tuottama lämpö vapautuu pitkin jälkimmäistä sekoitusprosessia ja vapautuva lämpö käynnistää polymeerin jälkikypsytyksen. Tämä mahdollistaa erillisen jälkikypsytyksen ohittamisen prosessissa. Järjestelmän toisena hyvänä puolena voidaan pitää tuotannon pysymistä yksikertaisena, koska samaan aikaan sekoitettavia komponentteja ei ole useampia. (Clemitsen 2008, 27.)

6 POLYURETAANIEN OMINAISUUDET

Polyuretaaneja voidaan pitää yhtenä monipuolisimmista materiaaleista, joista tehtyjä tuotteita käytetään laajasti erilaisissa sovelluksissa. Valettavat polyuretaanit ovat lujia ja kemiallisesti vastustuskykyisiä ja helposti kohteeseen räätälöitäviä. Näin ollen ne pysyvät kilpailemaan ominaisuuksiltaan muoveja, metalleja ja keraamisia materiaaleja vastaan. Polyuretaanin valintaan vaikuttavat käyttökohteen olosuhteet, kuten lämpötila, kosteus ja dynaaminen rasitus. (Clemitson 2008, 1, 145.)

Polyuretaanien valmistamisessa on tärkeä olla tietoinen prosessista ja oikeista raaka-aineiden suhteista. Oikeanlaiset komponenttisuhteet ovat tärkeitä, koska ne vaikuttavat ominaisuuksiin merkittävästi. On olemassa polyuretaaneja, joiden kohdalla väsymismurtuma kestoon voidaan vaikuttaa jopa 10 000 kertaisesti vain 10 %:n muutoksella komponenttisuhteisiin. (Urethane Molding Experts.) Suhteita ja komponentteja muuttamalla voidaan polyuretaani muokata käyttökohteeseen sopivaksi ja ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muokkaamalla polyuretaanin kemialla kunkin ominaisuuden maksimoimiseksi. Taulukossa 2 on esitetty polyuretaanien ominaisuuksia.

TAULUKKO 2. Polyuretaanien ominaisuuksia. (Fuest 2001, 18, muokattu)

Ominaisuus	Polyuretaani	Nitriili	Neopreeni	Luonnonkumi	SBR	butyyli
Vetolujuus (Mpa)	20,7 - 65,5	13,8 ±	20,7 ±	20,7 ±	13,8 ±	13,8 ±
Kovuus	5A - 85D	40 - 95A	40 - 95A	30 - 90A	40 - 90A	40 - 75A
Ominaispaino (kg/dm ³)	1,10 - 1,24	1,00	1,23	0,93	0,94	0,92
Repimislujuus	Erinomainen	Kohtuullinen	Hyvä	Hyvä	Kohtuullinen	Hyvä
Kulutuksenkesto	Erinomainen	Hyvä	Kiitettävä	Kiitettävä	Lähes kiitettävä	Hyvä
Puristuma	Hyvä	Hyvä	Kohtalaisen hyvä	Hyvä	Hyvä	Kohtuullinen
Kimmoisuus	Tod. korkea - tod. matala	Keskitasoa	Korkea	Tod. korkea	Keskitasoa	tod. matala
Kaasun läpäisyvyys	Kohtuullisen hyvä	Kohtuullinen	Matala	Kohtuullinen	Kohtuullinen	tod. matala
Happokesto	Kohtuullisen hyvä	Hyvä	Kiitettävä	Kohtuullisen hyvä	Kohtuullisen hyvä	Erinomainen
Alifaattisten hiilivetyjenkesto	Kiitettävä	Kiitettävä	Hyvä	Huono	Huono	Huono
Aromaattisten hiilivetyjenkesto	Kohtuullisen hyvä	Hyvä	Kohtuullinen	Huono	Huono	Huono
Öljyn- ja bensiininkesto	Kiitettävä	Kiitettävä	Hyvä	Huono	Huono	Huono
Hapettuminen	Erinomainen	Hyvä	Kiitettävä	Hyvä	Hyvä	Kiitettävä
Otsoninkesto	Erinomainen	Kohtuullinen	Kiitettävä	Kohtuullinen	Kohtuullinen	Kiitettävä
Matalien lämpötilojenkesto	Kiitettävä	Hyvä	Hyvä	Kiitettävä	Kiitettävä	Hyvä

6.1 Fysikaaliset ominaisuudet

Polyuretaanien käyttölämpöalue on noin $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$, minkä aikana ominaisuudet pysyvät lähes samanlaisina (Vink Finland Oy). Polyuretaanien joustavuus pohjaa molekyyliketjun joustavuuteen. Tämä johtuu vähäisestä ristosilloittumisesta, joka estää ketjujen liukumisen toistensa lomitse. Nämä ristosilloitukset voivat olla kemiallisia tai fysikaalisia (Priscariu 2011, 5.) Niiden määrällä on vaikutusta polyuretaanien ominaisuuksiin, kuten jäännöspuristuman arvoon (Clemitson 2008, 147).

Kemiallinen ristosilloitus syntyy, kun kolmi- tai multifunktionaaliset ryhmät sisältyvät rakenteeseen. Kemialliset sidokset ovat lujia, eikä niitä pystytä helposti rikkomaan lämpökäsittelyllä. Fysikaaliset sidokset koostuvat kovien segmenttien muodostumisesta ja vetysidoksista. Nämä sidokset rikkoutuvat riittävässä lämmössä, mikä mahdollistaa joidenkin polyuretaanin sulattamisen ja liuottamisen. Tästä on joissakin sovelluksissa hyödyksi. (Priscariu 2011, 5.)

Polyuretaanielastomeerit ovat valmistusreseptistä riippuen joko kertamuovautuvia tai termoplastisia. Termoplastiset polyuretaanit valmistetaan käyttämällä yhtä moolia isosyanaattia kohden yhteensä yksi mooli ketjunjatkajaa ja makrodiolia. Vaihtamalla makrodiolin ja isosyanaatin suhdetta saadaan aikaan suuriakin muutoksia ominaisuuksiin. Käytännössä tämä tarkoittaa kovien ja pehmeiden segmenttien välisen suhteen muuttamista. (Priscariu 2011, 6.)

Valmistusreseptiä muuttamalla saadaan aikaan ominaisuuksia aina pehmeistä elastomeereista suhteellisen koviin vahvistettuihin elastomeereihin. Termoplastisten polyuretaanien etuja kemiallisia sidoksia sisältäviin kumeihin ovat mahdollisuus sulattamiseen, lähtöaineiden sekoitussuhteen räätälöinti prosessin aikana ja kankaiden helppo liitettävyys polyuretaaniin. (Priscariu 2011, 6.)

Polyuretaanelastomeerien kovuudet määräytyvät kovien segmenttien tiheyden, ketjunjatkajan valinnan ja pehmittimien mukaan. Kovuus vaikuttaa myös yleisesti kappaleen kulutuskeston parantaen sitä. (Clemitson 2008, 146.) Myös isosyanaatin valinta vaikuttaa kovuuteen. Aromaattiset renkaat ja heterosykliset rakenteen aiheuttavat jäykkyyttä

molekyyllisellä tasolla estäen ketjujen lomittumisen. Tästä johtuen aromaattiset isosyanaatit luovat kovempia polyuretaaneja. (Prisacariu, 2011, 540.)

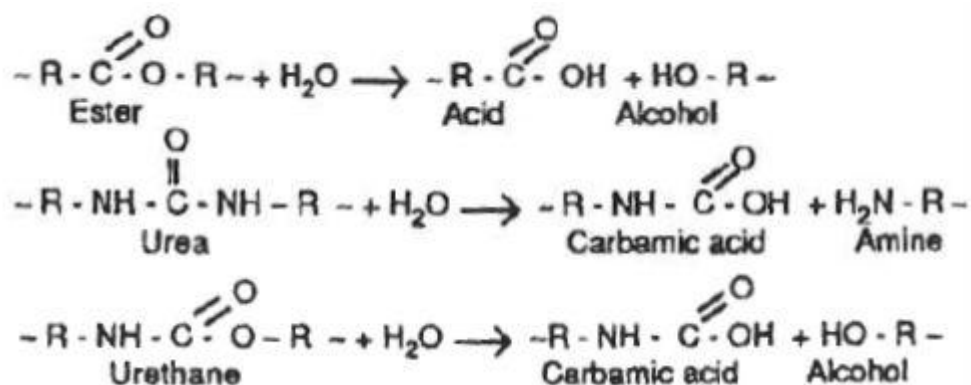
Polyuretaanien jäännöspuristuma-arvo määräytyy materiaalin ristosilloittumisen asteesta. Tähän voidaan vaikuttaa esipolymeerien valmistuksessa tai käyttämällä lyhyketjuisia ketjunjatkajia. Yleisesti ottaen TDI:lla on paremmat jäännöspuristuma-arvot kuin MDI:lla. (Clemitsen 2008, 147.)

6.2 Kemialliset ominaisuudet

Polyuretaanit kestävät kemiallisesti hyvin erilaisia suoloja, alkaleja, epäorgaanisia kaasuja, öljyjä ja rasvoja. Mikäli pH pysyy normaalilla 5,5 - 8 välillä, sillä ei ole polyuretaaniin vaikutusta. Mikäli polyuretaani joutuu happamampaan tai emäksisempään ympäristöön, alkaa hydrolyysi nopeutua. Ketjujen ristosilloittuminen estää polyuretaanien liukenemista liuottimiin. Mitä enemmän ristosilloittumista on tapahtunut, sitä vähemmän polyuretaani absorboivat liuottimen molekyylejä. Vähän ristosilloittunut materiaali absorboi paljon liuotinta ja turpoaa pehmeäksi geeliksi. Ristosilloittuminen vähentää absorptiotilaa ja ketjujen liikkumista polyuretaanissa. (Szycher 1999, 3-24.)

6.2.1 Veden vaikutus polyuretaaniin

Polyuretaaneista puhuttaessa ei voida välttää hydrolyysin kestoista. Hydrolyysi on määritelty seuraavasti: Kemiallinen reaktio, jossa vesi reagoi toisen molekyylin kanssa muodostaen vähintään kaksi yhdistettä. Polyuretaanin rakenteessa esteri-, uretaani- ja urea ryhmät ovat alttiimmat hydrolyysille. Esteriryhmä reagoi veden kanssa muodostaen happo- ja alkoholimolekyylin. Ureetaniryhmä muodostaa karbamaattihapon ja alkoholin ja urearyhmä muodostaa karbamaattihapon ja amiiniin. (Szycher 1999, 2-5-7.) Reaktiot on esitetty alla olevassa kuviossa 24.



KUVIO 24. Hydrolyysireaktiot polyuretaanissa (Szycher 1999, 2-6.)

Polyuretaani koostuu molekyylitasolla liikkuvista ketjuista muiden muovien tavoin. Molekyylit pääsevät materiaalin sisälle ja vaikuttavat polyuretaanin ominaisuuksiin. Pienenä molekyylinä vesi pääsee helposti polyuretaanin sisälle ja reagoi helposti reagoimattomien isosyanaattien ja ketjunjatkajien kanssa toimien pehmittimenä. Lämmön ja kosteuden yhteisvaikutus aiheuttaa hajoamista rakenteissa. Tämä korostuu erityisesti polyesteripohjaisissa materiaaleissa (Clemitson 2008, 127.) Veden absorptiota voidaan vähentää ristosilloittamalla polyuretaania. Ristosilloitus vähentää myös hydrolyysin hajottavaa vaikutusta moolimassaan ja ominaisuuksiin. (Szycher 1999, 3-24.)

Polyuretaaneja on testattu kosteudessa, kosteassa ilmassa ja kuivuudessa. Testien tulokset osoittivat, että polyeetteripohjaiset polyuretaanit kestävät parhaiten kosteutta. Huonoinen kestävyys polyesteripohjaisilla ja näiden kahden väliin sijoittuvat polykarbonaatti- ja kaprolaktonipohjaiset polyuretaanit. Polyeetteripohjaiset polyuretaanit kestivät testissä 5 - 10 kertaa paremmin hydrolyysiä kuin polyesteripohjaiset. (Clemitson 2008, 131.)

Kostealla ilmalla (suhteellinen kosteus 100 %) on polyuretaanille huonompi vaikutus kuin märillä olosuhteilla. Tämä lienee yhteis seurausta termisestä hapettumisesta ja hydrolyysistä, joissa muodostuu happoja polyuretaanin sisälle. Kosteassa ilmassa nämä hapot eivät huuhtoudu pois polyuretaanista, kuten märissä olosuhteissa. Muodostunut happo katalysoi hydrolyysireaktiota edelleen, pahentaen sen vaikutusta. Apua polyestereiden hajoamiseen on löytynyt karbodiimiineista, jotka blokkavat muodostuvan karboksyyli-ryhmän. Tämä auttaa estämään hydrolyysireaktion katalysoimisen. Polyeetterit menettävät ominaisuuksiaan 70 °C vedessä noin 12 kuukaudessa. Kymmenen vuoden

tutkimuksessa suoran auringonvalon todettiin vahingoittavan diamiineilla jatkettua polyetteri-polyuretaania eniten. Muut testauspaikat tutkimuksessa olivat meri, viidakko, maaperä ja maja. Näistä meressä ollut oli menettänyt vähiten ominaisuuksiaan. (Clemitson 2008, 131.)

6.2.2 Muiden kemikaalien vaikutus polyuretaaniin

Erilaiset suolat eivät juuri vaikuta polyuretaaniin pois lukien ammoniumnitraatti, joka käyttäytyy typpihapon kaltaisesti. Rikkihappo kuivattaa polyuretaanin rakennetta ja typpihappo hapettaa sitä. Emäksiä polyuretaani kestää paremmin, mutta myös niillä on haitallisia vaikutuksia. Hydrolyysi on voimakasta, kun käytetään vahvaa hapetinta, kuten peroksidia tai natriumhypokloriittia. Kaasut eivät juuri reagoi polyuretaanin kanssa, mutta kloorikaasu kiivaasti reagoivana hapettaa sitä. Myös klooratut liuottimet, kuten dikloorimetaani, vahingoittavat polyuretaania. Orgaaniset kemikaalit, kuten alkoholit, orgaaniset hapot, ketonit ja esterit voivat turvottaa polyuretaania korkeammissa lämpötiloissa. Asetoni ja metyylietyyliketoni vaikuttavat polyuretaaniin ominaisuuksia huonontavasti. Alifaattisilla hiilivedyillä ei ole merkittävää vaikutusta, mutta aromaattiset hiilivedyt turvottavat polyuretaania ja korkeammissa lämpötiloissa tapahtuu myös hidasta hajoamista. Öljyt sopivat polyuretaanien kanssa, kunhan käyttölämpötila pysyy noin 40 - 50 °C asteen lämpötilassa. Rasvoilla ei ole suurta vaikutusta, kunhan hapettuminen, hajoaminen ja kuluminen on otettu huomioon. (Clemitson 2008, 134–138.)

Kemiallisten aineiden vaikutusta turpoamiseen on tutkittu monenlaisilla kemikaaleilla. Turpoamisesta on laadittu taulukko, johon on merkitty kemikaalien vaikutus tilavuuteen eri polyolista valmistetuille polyuretaaneille. Tämä taulukko on esitetty liitteessä 1. Taulukoista nähdään, että polyuretaanien tilavuuteen vaikuttavat vahvasti erilaiset aldehydit, asetaatit, ketonit, kloridit, vahvat hapot ja liuottimet. (Chemtura, 2001)

7 NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA TYÖVÄLINEET

Opinnäytetyössä testatut näytteet valmistettiin itse raaka-ainetoimittajilta hankituista kemikaaleista. Näytteissä käytettiin muutamaa esipolymeeriä ja erilaisia ketjunjatkajaseoksia, joiden koostumusta vaihdeltiin. Näytteiden valmistuksessa hyödynnettiin valmista reseptipohjaa, johon syötettiin tarvittavat tiedot komponenttien sekoitussuhteen määrittämiseksi. Näytteiden valmistaminen tapahtui Metso Fabrics Oy:n laboratoriossa. Jokainen näyte kävi läpi valmistuksen, lämpökäsittelyn ja vakio-olosuhdekäsittelyn.

7.1 Laitteisto

Valmistustyössä käytetty laitteisto koostui kahdesta vaa'asta, annosteluruiskuista, sekoituslaitteesta ja lämpökaapista. Mainittu laitteisto koostui normaaleista laboratoriolaitteista, eivätkä sekoituslaitetta lukuun ottamatta ole erityislaitteistoja. Nämä laitteet ovat kuitenkin osaltaan välttämättömiä. Esimerkiksi ilman tehokasta sekoituslaitetta materiaalista ei tulisi tarpeeksi homogeenistä tutkimuksia ajatellen. Kuvat käytetyistä laitteista ovat liitteessä 2.

Opinnäytetyön kokeellisessa osiossa tarvittiin vaakoja erilaisissa välipunnituksissa ja näytteiden valmistuksessa. Näytteiden valmistuksessa ketjunjatkajaseokset piti valmistaa oikeissa suhteissa, eivätkä komponenttien punnitustulokset saaneet olla virheellisiä. Myös erilaisten veden absorptiomittausten tulokset vaadittiin vähintään 3 desimaalin tarkkuudella, jotta absorboitunut vesimäärä olisi mitattavissa.

Polyuretaanien komponentit vaativat lämpökäsittelyä soveltuakseen käytettäväksi näytteiden valmistuksessa. Lämpöä tarvittiin myös näytteiden lämpökäsittelyä varten. Näitä tarkoituksia varten käytössä oli lämpökaappeja. Näytteiden valmistuksessa lämpökaappeja tarvittiin yleisimmin vähintään kaksi polyuretaanien komponenttien määrän takia. Lämpökäsittelyssä esipolymeerin reagoimattomat isosyanaattipäät reagoivat ja näin ollen lämpökäsittelyn polyuretaanin sisään jäävien vapaiden isosyanaattipäiden määrä on 0 % tai lähelle sitä.

Näytteiden sekoituksessa käytettiin liitteessä 2 esitettyä SpeedMixer DAC 150 FVZ-K laitetta. Laitteessa käytettiin muovisia 150 ml sekoituspurkkeja. Hyvän sekoitustuloksen aikaansaamiseksi oli hyvä pitäytyä kokonaismassassa 115 - 150 g:n välillä. Laitteen sekoitusaikaa voidaan säätää välillä 2 - 26 s ja sekoituskiertoja välillä 510 - 3500 rpm.

SpeedMixer on toimintaperiaatteeltaan kaksoisepäsymmetrinen sentrifugi (Dual Asymmetric Centrifuge = DAC). Tämänkaltaisen toimintaperiaate mahdollistaa hyvin tehokkaan sekoituksen. Laitteen ollessa käynnissä, sen sekoitustukivarsi ja varrenpäässä oleva näytekuppikori alkavat pyöriä toisiinsa nähden eri suuntiin. (Oksanen 2007, 44.) Sekoituslaitetta käytettiin myös komponenttien ilmaukseen, jossa mahdolliset ilmakuplat poistuvat voimakkaan sekoitusliikkeen aikana seoksesta. Näin minimoitiin isosyanaattien turha reagoiminen ilman kosteuden kanssa.

7.2 Näytteiden valmistus

Jokaiselle valmistetulle näytteelle laskettiin resepti käyttäen Microsoft Office Excel-pohjaista laskuria, johon syötettiin käytetyn esipolymeerin vapaa isosyanaattipitoisuus, ketjunjatkajien prosentuaalinen koostumus huomioiden stoikiometriset arvot (hydroksyyli/amiiniluku) ja haluttu indeksi. Kemikaalitoimittajat ilmoittavat sertifikaateissaan usein hydroksyyli/amiiniluvun, joita voidaan käyttää suoraan laskennassa. Sertifikaateissa saattaa myös olla ilmoitettuna yhdisteen ekvivalenttipaino, jonka perusteella voidaan kaavaa 3 käyttäen laskea hydroksyyli-/amiiniluku. Kaavoissa luku 56,1 g/mol on kaliumhydroksidin moolimassa. Ketjunjatkajan funktionaalisuus tässä tapauksessa tarkoittaa isosyanaattipäiden kanssa reagoivien kemiallisten ryhmien lukumäärää. Kaavasta 1 lasketaan funktionaalisuus, joka sijoitetaan kaavaan 2. Kaava 2 taas sijoitetaan kaavaan 3, joka voidaan johtaa kaavaan 4. Kaavassa 3 ja 4 ilmenee suluissa ketjunjatkajan happoluku, joka on ollut polyuretaanien kehityksen varrella vaikuttava tekijä. Kaavassa 3 esiintyy myös happoluku, joka voi vaikuttaa laskuihin. Nykyään polyolien happoluvut ovat niin alhaiset, että ne voidaan approksimoida pois, mutta mikäli sen arvo on 1 tai suurempi, tulee se huomioida laskuissa. (The Dow Chemical Company, 2010.)

$$\text{Ketjunjatkajan funktionaalisuus} = \frac{\text{Ketjunjatkajan OH / NH}_3\text{-lukumäärä}}{\text{Ketjunjatkajamooli}} \quad (1)$$

$$\text{Ekvivalenttipaino} = \frac{\text{Ketjunjatkajan moolimassa}}{\text{Ketjunjatkajan funktionaalisuus}} \quad (2)$$

$$\text{Ekvivalenttipaino} = \frac{56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000}{\text{Hydroksyyli- / amiiniluku (+happoluku)}} \quad (3)$$

$$\text{Hydroksyyli - / amiiniluku} = \frac{56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \text{Ketjunjatkajan funktionaalisuus} \times 1000}{\text{Ketjunjatkajan moolimassa}} \quad (4)$$

Näytteiden valmistus tapahtui sekoittamalla komponentit keskenään. Esipolymeeri on huoneenlämmössä jähmeää nestettä tai joissain tapauksissa kiinteää. Näytteiden valmistusta varten tämä esipolymeeri ja ketjunjatkajan komponentit lämmitettiin ensin, jolloin niiden viskositeetti muuttui, tehden niistä juoksevia ja helpommin sekoitettavia. Tämän jälkeen niistä poistettiin ilma sekoituslaitteella ja siirrettiin lämpökaappiin odottamaan näytteen valmistusta. Näytteet valmistettiin liitteen 3 mukaisesti.

Ketjunjatkajaseos valmistettiin komponenteistaan taaraamalla vaaka sekoitusastian kanssa ja kaatamalla toista komponenttia purkkiin noin 70 g. Tämän jälkeen purkki siirrettiin lämpökaappiin lämpiämään, jotta komponentit sekoittuisivat paremmin sekoitusvaiheessa. Lämpiämisen aikana laskettiin verrannolla tarvittavan ketjunjatkajaseoksen määrä ja punnittiin ruiskuun oikea määrä. Ruisku siirrettiin myös lämpökaappiin lämpenemään ennen sekoitusta.

Sekoitus tehtiin asettamalla esipolymeeriä sisältävä sekoitus-astia sekoittimeen ja lisäämällä punnittu määrä ketjunjatkajaa ruiskulla purkkiin. Näytteitä sekoitettiin 26 sekunnin ajan nopeudella 2500 rpm. Näyte saattoi reagoida kiivaasti aiheuttaen polyuretaanin kovettumisen sekoitusastiaan, tai hitaasti jääden helposti kaadettavaksi viskoottiseksi nesteeksi. Jälkimmäisessä tapauksessa näyte voitiin valaa muotteihin. Polyuretaanien kovettumisen jälkeen ne siirrettiin lämpökaappiin 110 °C lämpötilaan 18 tunniksi, jossa vielä reagoimattomat isosyanaattipäät reagoivat loppuun ja polyuretaani sai lopulliset ominaisuutensa.

Purkkiin kovettunut polyuretaani leikattiin vannesahalla 5 mm:n paksuisiksi ja halkaisijaltaan 60 mm:n kiekkoiksi. Näitä kiekkoja voitiin suoraan käyttää puristusvesihau-

dekokeessa ja niistä meistaamalla valmistaa jäännöspuristumaan ja kulutustesteihin sopivat pienemmät näytteet. Valetuista näytteistä voitiin leikata halutun mallisia näyte-kappaleita joko meistaamalla tai käsin. Puristusvesihaudekokeessa näytteen halkaisijan tuli olla 60 mm halutun paineen saamiseksi näytteeseen. Näyte leikattiin ääriviivoja pitkin suurin piirtein oikean kokoiseksi, jonka jälkeen sen reunat hiottiin nauhahioma-koneella tasaisiksi. Näytteiden paksuudessa oli eroja johtuen joidenkin näytteiden käsin valamisesta. Näyte pyrittiin hiomaan mahdollisimman tasaiseksi tuloksien vääristymi-sen estämiseksi.

8 TUTKIMUSMENETELMÄT

Elastomeerien tutkimus pitäisi suorittaa aina mahdollisuuksien mukaan hyväksytyjen standardien puitteissa. Yleisimmät standardit ovat International Standards Organization (ISO), American Society for Testing and Materials (ASTM) ja Deutsches Institut Für Normung (DIN). Muita standardeja ovat myös NF, JIS ja BS standardit. Monella maalla on myös omat standardit, jotka pohjautuvat sekä paikallisiin vaatimuksiin että kansainvälisiin standardeihin. Standarditesteissä tulee ottaa huomioon, etteivät ne kata kaikkia olosuhteita joissa valmista elastomeerituotetta tullaan käyttämään. (Clemitson 2008, 163.) Kappaleiden testaus edellyttää testikappaleiden olosuhteiden vakioimista, minkä vuoksi kaikki näytteet säilytettiin valmistuksen jälkeen vakio-olosuhdehuoneessa.

8.1 Kovuus

Kovuutta mitataan yleisesti kahdella asteikolla Shore A ja D -asteikoilla tähän sopivilla durometreillä. Mittaukset voivat perustua ISO 7610, ASTM D2240, DIN 53505 ja BS 903: PA57 standardeihin. Tärkeimmät parametrit testille ovat kuitenkin pistimen koko, muoto ja ulostyöntymisen matka. Durometrejä on olemassa sekä elektronisia, että analogisia, mutta elektronisilla durometreillä päästään normaalisti jopa ± 1 yksikön tarkkuuteen. Myös mittaava henkilö voi olla eroja aiheuttava tekijä. (Clemitson 2008, 167.)

Opinnäytetyössä kovuuden mittaus tapahtui liitteen 2 kuvassa 6 esitettyssä Shore A asteikolla mittaavalla elektronisella durometrillä. Testatessa näytteet asetettiin durometrin mittausalustalle ja painettiin laitteen mittauspainiketta. Laite laski mittauspään näytteen pintaan ja ilmoitti tuloksen. Laitteen käytössä tulee huomioida näytteen tasaisuus. Tulos voi vaihdella paljonkin, mikäli kappale ei ole kohtisuorassa mittauspäätä kohtaan. Kovuus mitattiin durometrillä, joka on esitetty liitteen 2 kuvassa 6.

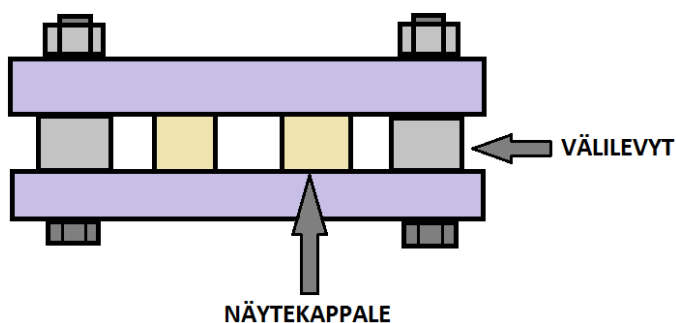
8.2 Kulutuskestävyys

Polyuretaanien kulutuskestoa voidaan mitata standarditesteillä, joita ovat DIN 53516:n mukainen DIN kulutustesti ja ISO 5470-1 mukainen Taber-kulutustesti. DIN kulutustestissä käytetään hiekkapaperilla päällystettyä pyörivää sylinteriä. Näyte asetetaan pidikkeeseen, joka siirtyy sivuttaan pyörivän rummun pinnalla. (Clemitsen 2008, 186.) Taber-kulutustestissä käytetään Taber-kulutuslaitetta, jota käytetään ohuiden ja kalvomaisien materiaalien kulutustestauksessa (Taber Industries, 2013).

Opinnäytetyössä testatut näytteet testattiin DIN standardissa käytettävän kaltaisella kulutuslaitteella, joka on esitelty liitteessä 1. Näytekappaleet puhdistettiin harjaamalla ja punnittiin ennen testiä. Testin aikana laite kulutti näytekappaletta, jonka jälkeen näytekappale punnittiin. Kuluneen aineksen massa saatiin vertaamalla massamittausten arvoja. Yhtä materiaalia kohden ajettiin kuusi testiajoa, joiden kulutuksien keskiarvo hyväksyttiin tulokseksi. Vaaka on esitetty liitteen 2 kuvassa 1 ja kulutuslaite kuvassa 5.

8.3 Jäännöspuristuma

Jäännöspuristumatesti voi perustua ISO 815, ASTM D395 method B, DIN 53517, BS 903:PA6 standardeihin, jotka käsittelevät kumien ja elastomeerien puristustestausta. Testeissä elastomeeri puristetaan kasaan tietyn prosenttien verran alkupaksuudesta. Tämän jälkeen näytteet asetetaan joko vallitsevaan ilman alaan tai testistä riippuen 70 °C lämpötilaan tietyksi ajaksi. Tämän jälkeen puristus vapautetaan ja näytteiden annetaan nousta tietyn ajan verran, jonka jälkeen paksuus mitataan uudestaan. Näistä arvoista voidaan laskea jäännöspuristuma kaavalla 5. Mikäli jäännöspuristuman arvoksi saadaan 100 % tarkoittaa se, ettei kappale ole palautunut lainkaan. Tuloksen ollessa 0 %, on kappale palautunut täysin alkuperäisiin mittoihinsa. (Clemitsen 2008, 170–171.) Kuvassa 25 on kuvattu puristuslaitteen periaatekuva ja kaava jäännöspuristuman laskemiseksi.



KUVIO 25. Jäännöspuristimen periaatekuva.

$$\text{Jäännöspuristuma} = \frac{(\text{Alkuperäinen paksuus} - \text{Lopullinen paksuus})}{(\text{Alkuperäinen paksuus} - \text{Välilevyjen paksuus})} \times 100 \quad (5)$$

Opinnäytetyössä näytteet testattiin DIN 53517 standardin mukaisesti. Näytteiden paksuus mitattiin mikrometrillä keskeltä näytenappia. Tämän jälkeen näytteet numeroitiin permanenttitussilla ja asetettiin jäännöspuristumalaitteeseen. Laitteeseen valittiin välilevyt näytteiden mitatun paksuuden mukaan, jonka jälkeen laite suljettiin. Sulkeminen tapahtui kiristämällä kolme mutteria 50 Nm momenttiin momenttiavaimella. Laitteen sulkemisen jälkeen laite vietiin 70 °C uuniin ja kirjoitettiin ajankohta ylös. Näyte oli uunissa 24 h, jonka jälkeen se otettiin pois uunista ja avattiin. Näytteet asetettiin pöydälle asettumaan 30 minuutiksi, jonka jälkeen niiden paksuus mitattiin. Arvot syötettiin kaavaan ja tulokset syötettiin taulukkoon.

8.4 Vesihaudekoe

Tämä koe ei perustu standardiin, vaan on luotu vastaamaan polyuretaanin käyttöä kohteissa ja kuumissa kohteissa. Tämä testi toteutettiin vakioimalla olosuhteet näytekappaleille antamalla niiden olla vakio-olosuhdehuoneessa vähintään 3 päivää. Tämän jälkeen näytteet punnittiin. Itse testi alkoi upottamalla polyuretaaninäytteet vedellä täytettyihin dekanterilaseihin, jotka suljettiin parafilmillä. Nämä astiat kiinnitettiin upotustelineeseen ja laitettiin 60 °C:een vesihauteeseen. Näytteet otettiin vuorokauden kuluttua pois hauteesta, puhallettiin paineilmalla pintakuivaksi ja punnittiin massa. Tämän jälkeen näytteet laitettiin takaisin vesihauteeseen. Niiden annettiin olla hauteessa kaksi päivää lisää, jonka jälkeen suoritettiin taas kuivaus ja punnitus. Vesihaude on esitetty liitteessä 2 kuvassa 7.

8.5 Puristusvesihaudekoe

Puristusvesihaudekoetta varten ei ole tällä hetkellä olemassa kaupallista mallia, joten tätä varten jouduttiin kehittämään testilaitteisto yrityksen puolesta. Ensimmäinen prototyyppi sisälsi käytännössä vain puristinosan ja vesihauteen. Tätä mallia ei kyetty tasaisesti lämmittämään, vaan sillä kyettiin toistettavasti mittaamaan vain vallitsevan huoneenlämmön lämpöisessä vedessä tapahtuvaa absorptiota. Ensimmäinen prototyyppi on esitetty kuvassa 1.



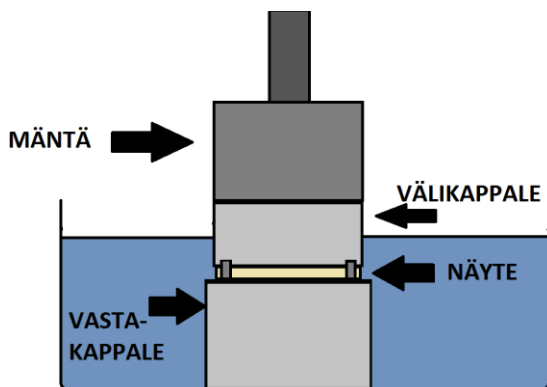
KUVA 1. Ensimmäinen prototyyppi vesihaudepuristinlaitteesta

8.5.1 Ensimmäinen prototyyppi ja sen ominaisuuksia

Prototyyppi 1 koostui vesialtaasta, altaan kannesta, lämpömittarista, ja puristinosasta. Vesiallas kiinnitettiin kiinteästi metallirunkoon ja sen pohjalle sijoitettiin puristusmänän metallinen vastakappale. Puristusosa kiinnitettiin kohtisuoraan vastakappaleen päälle ja kiinnitettiin pulteilla runkoon. Käyttövoimana laitteessa oli tässä vaiheessa tehtaan verkoston paineilma, jota ohjattiin paineilmayksikköön magneettiventtiilillä. Laitteen käskytyks tapahtui täysin manuaalisesti magneettiventtiiliä avaten ja sulkien. Laitteen mäntä laskeutui halkaisijaltaan 60 mm kiekkoon 1,74 MPa paineella.

Laitteella testaaminen tapahtui asettamalla näyte veteen vastakappaleen ja välikappaleen väliin. Tämän jälkeen paineistettiin puristin venttiiliä avaamalla ja vapautettiin puristusajan jälkeen. Puristus ja vapautus muodostavat yhdessä syklin. Tämän syklin puristus- ja vapautusaikoja vaihdeltiin tarkoituksena löytää sykli, jolla polyuretaani saataisiin

absorboimaan mahdollisimman tehokkaasti vettä. Automatiikan puutteen johdosta syklijat olivat pitempiä kuin automatiikalla suoritettut syklit. Kuviossa 26 on esitetty havainnollistava kuva ensimmäisen prototyypin puristusosan toiminnasta.

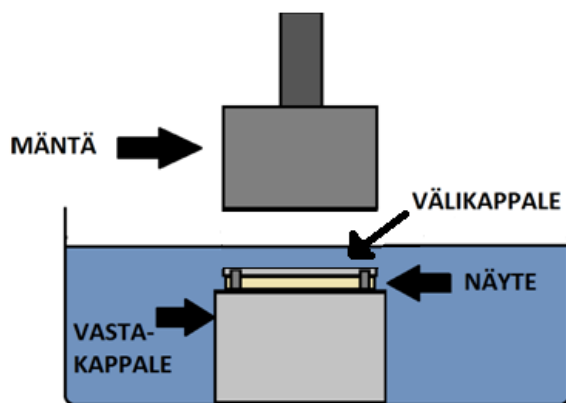


KUVIO 26. Vesihaudepuristimen osat ja periaate

Ensimmäisen prototyypin ongelmat olivat veden lämmitysmahdollisuuden sekä automatiikan puuttuminen. Ilman automatiikkaa venttiiliä piti jatkuvasti avata ja sulkea, eikä kovin pitkiä absorptiotestejä kyetty tekemään. Lämmön puute taas hidasti absorptiota tehden testeistä monipäiväisiä. Tämän lisäksi puristus aiheutti alipainetta näyttemateriaalin ja sileiden teräspintojen väliin, jolloin välikappale ja vastakappale imeytyivät kiinni näytteen pintaan. Tästä seurasi absorptiopinta-alan väheneminen sen suurimpien pintojen ollessa metallikappaleita vasten. Ilmiö korostui varsinkin sileiden näytteiden kohdalla. Laite itsessään kuitenkin mahdollisti puristuksen vaikutuksen testaamisen näytteillä, ja osoitti, että puristuksella vaikuttaisi olevan vaikutus absorptioopeuteen ja määrään.

8.5.2 Testilaitte ja sen ominaisuuksia

Ensimmäisen prototyypin päälle rakennettiin vesihaude, pumppu ja venttiilin automatiikkayksikkö. Ensimmäisen prototyypin vikoja saatiin karsittua pois ja tuotua puuttuneet ominaisuudet laitteeseen. Siihen asennettiin magneettiventtiiliä ohjaava säädettävä automatiikkayksikkö, joka mahdollisti koneen luota poistumisen. Lämmittämisen tarve ratkaistiin asentamalla kiertovesipumppu lämpöhauteen ja vesialtaan välille, jolloin saatiin luotua jatkuva virtaussysteemi ja vakiolämpötila mittauskohteessa. Kuviossa 27 on esitetty uusi puristusosa.



KUVIO 27. Puristusosa

Edellisen prototyypin absorptiopinta-ala ongelma ratkaistiin aluksi poistamalla männän ja näytteen välinen paksu välikappale. Tämä kuitenkin aiheutti alipaineen näytteen ja männän välille ja nosti näytteen pois vedestä. Ensimmäisenä ratkaisuna tähän laitettiin näytteen ja männän väliin rei'itetystä ja haponkestävästä metallilevystä valmistettu välikappale. Reiät levyssä pienensivät alipaineen muodostumista ja mahdollisti veden pääsyn näytekappaleeseen myös näytteen päältä. Metallin paino ei kuitenkaan riittänyt täysin pitämään sitä paikallaan, joten siitä tehtiin suurempi versio.

Testaus tapahtui näytteen kanssa yhdenmukaisesti ensimmäisen prototyypin kanssa. Automaattikayksikön ansiosta sykliajat saatiin lyhyemmiksi ja tätä kautta myös absorptiota suuremmaksi. Toinen mainittava etu on automaattikayksikköön sijoitettu laskuri, joka laskee puristuskerrat. Laitteeseen ohjelmoitiin jokin tietty puristusmäärä, jonka laite suoritti. Samalla saatiin myös epäsuorasti vakioitua testin aika. Suuri muutos oli myös lämmitetyn veden tuominen systeemin. Lämpötila pysyi vakiona vesihauteen termostaatin avulla, joka kontrolloi hauteen veden lämpötilaa. Absorptiomittauksissa huomattiin lämpötilan vaikuttavan merkittävästi polyuretaanien absorptiionopeuteen.

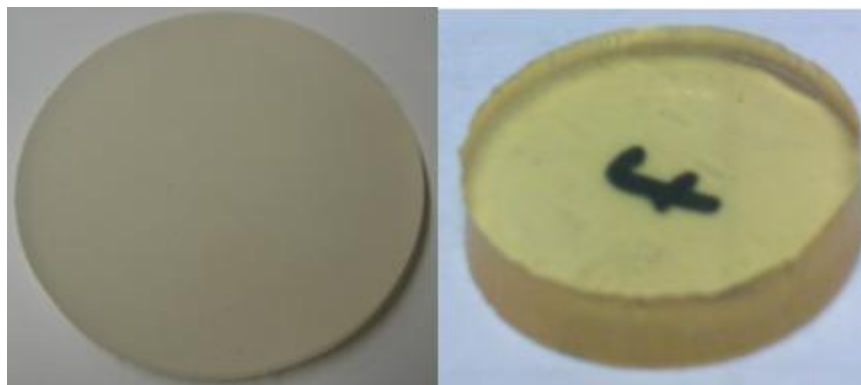
Testausparametreja ei laitteen uutuudesta johtuen ollut olemassa, vaan ne piti luoda itse testaamalla. Tämä tapahtui käyttämällä aluksi täysin samanlaista polyuretaanimateriaalia. Testikappaleet valmistettiin polyuretaaniaihiosta pyöreitä ($d = 65\text{mm}$) kiekkoja meistaamalla. Laitteella testattiin monenlaisia parametreja, joissa vaihtelivat muun muassa lämpötila ja syklien pituudet. Muuttujia vaihtelemalla valittiin vesihaudepuristus-testiin mahdollisimman sopivat parametrit.

9 TESTATTAVAT NÄYTTEET

Opinnäytetyön pääpaino oli tutkia veden vaikutusta polyuretaaniin ominaisuuksiin ja kemiallisen rakenteen vaihtelun vaikutusta veden absorptioon. Samalla pystytään kuitenkin vertaamaan myös vedelle altistamattomien näytteiden ominaisuuksia keskenään. Tutkimuksessa indeksilukuna käytettiin tavoitearvoa 104. Tämä arvo pyrittiin vakioimaan kaikissa testikappaleissa, koska sen muutoksella on vaikutus tuotteen lopullisiin ominaisuuksiin. Muuttuvina tekijöinä rakenteessa oli esipolymeerin ketjun pituus, ketjunjatkajan polyolimäärän muutos ja eri amiinien kokeilu.

9.1 Näytteet

Testeissä käytettiin kahden muotoisia näytteitä, halkaisijaltaan 60 ja korkeudeltaan 5 mm:n kiekkoja sekä halkaisijaltaan 18 ja korkeudeltaan 5 mm:n nappeja. Kiekkoja käytettiin vesihaudekokeessa ja puristusvesihaudekokeessa. Nappeja käytettiin jäännöspuristuma- ja kulutuskokeissa. Näytemallit on esitelty kuvassa 2.



KUVA 2. Kuvissa ovat testeissä käytetyt näytteet: Oikealla kiekko ja vasemmalla nappi.

9.2 Näytteiden luokittelu

Tämä kappaleen sisältö on luottamuksellinen.

10 TULOSTEN TARKASTELU

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa käydään läpi testien tulokset ja verrataan näytteiden keskinäisiä ominaisuuksia. Tämä kappaleen sisältö on luottamuksellinen, eikä sitä ole julkisessa osiossa.

11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyö johtopäätökset eivät sisälly julkiseen versioon.

Polyuretaanielastomeerejä käytetään paljon erilaisissa ympäristöissä, joissa se joutuu alttiiksi erilaisille olosuhteille. Opinnäytetyössä käsiteltiin veden vaikutusta polyuretaanien ominaisuuksiin ja tutkittiin, mitkä seikat vaikuttavat veden absorptioon. Tutkimukset osoittivat selviä eroja eri materiaaleista valmistettujen polyuretaanielastomeerien välillä. Tuloksista saatuja tietoja voidaan käyttää tuotteiden kehittämiseen ja uusien tutkimuksien suunnitteluun.

LÄHTEET

BASF the Chemical Company. Polyurethane Basic Products. Tulostettu 14.03.2013.
http://www.polyurethanes.basf.com/pu/KUInternet/KU/en_GB/content/product/Basic_Products.

Chemicaland21. 1,1,1-trimethylolpropane. Tulostettu 24.03.2013.
<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/1,1,1-TRIMETHYLOLPROPANE.htm>.

Chemspider. Glycerin. Tulostettu 24.03.2013.
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.733.html>.

Chemsynthesis. 1,4 butanedio. Tulostettu 21.03.2013
<http://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-17683.html>.

Chemtura. 2013. Vibrathane® MDI Esters. Tulostettu 15.03.2013.
<http://us.adiprene.com/corporatev2/v/index.jsp?vnextoid=d509c2988bba2310VgnVCM1000000753810aRCRD&vnextchannel=9b5c7c09c7a12310VgnVCM1000000753810aRCRD>.

Chemtura. 2001. Chemical, Oil & Solvent Resistance of Adiprene®/Vibrathane® Elastomers. Julkaistu 30.01.2001. Tulostettu 15.03.2013.
<http://www.adiprene.com/deployedfiles/ChemturaV8/AdipreneVibrathane/AdipreneVibrathane-en-US/Library/Chemical,%20Oil,%20Solvent%20Resistance.pdf>.

Clemitson, I. 2008. Castable Polyurethane Elastomers. Boca Raton: CRC Press

DuPont Chemicals and Fluoroproducts. 2010. Para-Phenylenediisocyanate (PPDI). Julkaistu 18.03.2010. Tulostettu 15.03.2013.
http://www2.dupont.com/Polymer_Specialties/en_US/assets/downloads/PPDI_Tech_Sheet_18march2010.pdf

Forrest, M. 1999. Chemical Characterisation of Polyurethanes. Shawsbury: Rapra Technology Limited.

Fried, J. 2003. Polymer science and technology. Second edition. Pearson Education Inc. Publishing as Prentice Hall Professional Technical Reference, One Lake Street, Upper Saddle river NJ 07458

Fuest, R. W. 2001. Polyurethane Elastomers. Tulostettu 14.03.2013.
<http://prodpreview.chemturaweb.com/deployedfiles/ChemturaV8/AdipreneVibrathane/AdipreneVibrathane-en-US/Library/Polyurethanes%20Manuscript.pdf>.

Hanhi, K, 2001, Käytännön muovitietoutta. Seminaariopas. Päivölä 7.-8.6.2001

Hipp, A. 2007. Polyuretaanin valmistus ja siihen liittyvät ongelmat. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Markets&Markets. 2011. Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI), Toluene Diisocyanate (TDI) and Polyurethane Market (2011 – 2016). Julkaistu: 01.07.2011. [Tutkimuksen tiivistelmä] Luettu 04.05.2013.

<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/mdi-tdi-polyurethane-market-381.html>.

Mills, N.J. 2005. *Plastics - Microstructure and Applications*. (3rd Edition). Burlington: Elsevier

Oksanen, T. 2007. Laboratorinäytteiden valmistus kertamuovista. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö

Piirilä, P. 2013. Isosyanaattien aiheuttamat terveyshaitat. Päivitetty: 27.03.2013. Tulostettu 25.4.2013.

http://www.ttl.fi/fi/kemikaaliturvallisuus/ainekohtaista_kemikaalitietoa/isosyanaatit/isosyanaattien_aiheuttamat_terveyshaitat/Sivut/default.aspx.

PMA. 2010. The Post-Recession State of the Cast Polyurethane Industry. Tulostettu 10.02.2013.

http://www.pmahome.org/files/9713/4005/1851/Survey_Report112310_AP_Media1.pdf.

Polyurethane stock shapes & parts. Tulostettu: 02.03.2013

http://www.dotmar.com.au/images/stories/product/pdf/polyurethane_pu.pdf

Polyurethane Sheets, Rod & Polyurethane Casting. [www-sivut]. Tulostettu 15.03.2013. <http://www.dotmar.com.au/polyurethane.html>.

Qingdao Hnegke Fine Chemicals Co. Ltd. MOCA - curing agent for polyurethane. Tulostettu 25.04.2013.

<http://dhkchem.vvchem.com/show-3268240.html>.

SAGE journals. 2013. New Heterocyclic Polyurethane-ureas Based on 4,4'-dibenzyl diisocyanate. 2. Influence of Pyridine Units on the Mechanical Properties. Tulostettu 01.05.2013. <http://hip.sagepub.com/content/18/6/877.abstract>.

Shenzhen Pepson Industrial Co., Ltd. 2013. NDI Polyurethane. Tulostettu 15.03.2013.

<http://pepsonpu.en.made-in-china.com/product/obqEvTMxgucP/China-NDI-Polyurethane.html>.

Szycher, M. 1999. *Handbook of polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press

Taber Industries. 2013. Taber Abraser (Abrader). Tulostettu 14.03.2013.

<http://www.taberindustries.com/taber-rotary-abraser>.

The Dow Chemical Company. 2010. Dow Polyurethanes - Functionality, OH Number, and Equivalent Weight Definitions. Päivitetty 30.12.2010. Tulostettu 01.05.2013. https://dow-answer.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/13359/~dow-polyurethanes--functionality,-oh-number,-and-equivalent-weight-definitions.

Uhlig, K. 1999. *Discovering polyurethanes*. Munich: Carl Hanser Verlag

Understanding Polyurethanes 2007, Polyols. Smithers Rapra Technology & SynUthane International Inc. [CD-ROM].

Urethane Molding Experts. Urethane Basics, Urethane Chemistry and Processing. Tulostettu 14.03.2013.

<http://www.cue-inc.com/urethane-basics.html#basics2>.

VINK Finland Oy. PUR. Tulostettu 14.03.2013.

<http://www.tuotteet.vink.fi/tuotteet/pur.html>.

LIITTEET

Liite 1. Kemikaalien vaikutus polyuretaanien turpoamiseen

1(6)

CHEMICAL, OIL AND SOLVENT RESISTANCE OF ADIPRENE®/VIBRATHANE® ELASTOMERS

Samples of both PTMG-Ether and polyester-based elastomers were immersed for seven days at 75°F in various chemicals. Samples were then removed, dried and measured for volume swell. Ratings were given based on the following key:

1 = Excellent	(0 – 3%)
2 = Good	(4 – 15%)
3 = Fair	(16 – 35%)
4 = Poor	(36% up)

Chemical	Ether	Ester
Acetaldehyde	4	4
Acetic Acid	4-3	4-3
Acetic Anhydride	4	4
Acetone	4	4
Acetyl Bromide	3-4	4
Acetyl Chloride	3-4	4
Acetylene	2-3	3
Adipic Acid	1	2
Aluminum Chloride	2	2
Aluminum Sulfate	2	2
Aluminum Sulfide	2	2
Ammonia	2	2-3
Ammonium Acetate	3-4	3-4
Ammonium Carbonate	2	2
Ammonium Hydroxide	1-2	2
Ammonium Nitrate	2	2-3
Ammonium Persulfate	2	2
Ammonium Sulfate	2	2
Ammonium Sulfide	2	2
Ammonium Thiocyanate	2	2
Amyl Acetate	4	4
Amyl Alcohol	3	3-4

2(6)

Amyl Chloride	3	3
Aniline	4	4
Aniline Hydrochloride	4	4
Animal Fats & Oils	2-3	2-3
Antimony Salts	2	2
Aqua Regia	4	4
Arsenic Salts	2-1	2
ASTM Oil #1	1-2	1
ASTM Oil #2	2	1
ASTM Oil #3	2	1
ASTM Reference Fuel A	1	1-2
ASTM Reference Fuel B	2	2
Atlantic Oil	1	1-2
Barium Carbonate	2	2
Barium Hydroxide	1	2
Benzaldehyde	3-2	4
Benzene	4	4
Benzene (Gasoline) (aromatic)	2-3	3
Benzoic Acid	2-3	3-4
Boric Acid	1	2
Bromine	2-3	2-3
Bunker Oil	1-2	2
Butane	1	2-3
Butyl Acetate	4	4
Butyl Alcohol	2	3
Calcium Carbonate	2	2
Calcium Chloride	1	2
Calcium Hydroxide	1	2
Calcium Nitrate	2	2
Calcium Sulfate	2	2
Carbon Dioxide	1	1
Carbon Disulfide	2-3	2-3
Carbon Monoxide	1	1
Carbon Tetrachloride	3	4
Chloroacetic Acid	3-4	4
Chloroform	4	4
Chromic Acid	3-4	4
Chromium Potassium Sulfate	2	2
Citric Acid	2	2
Cottonseed Oil	1	2
Cresol (meta)	4	4

3(6)

Cupric Chloride	1	2
Cupric Nitrate	2	2
Cupric Sulfate	2	2
Cyclohexanone	4	4
Cyclohexane	2	2
Dibutyl Phthalate	3-4	4
Dibutyl Ether	2	2
Dichlorobenzene (Ortho)	3	3
Dodecyl Mercaptan	2-3	2
Diester Oil	2	2
Dimethyl Acetamide	4	4
Dimethyl Formamide	4	4
DTE Oil (heave, medium)	2	2-3
Ether	2-3	2-3
Ethyl Acetate	4	4
Ethyl Alcohol (Ethanol)	3	2-3
Ethyl Bromide	3	3-4
Ethyl Chloride	3	3-4
Ethylene Glycol	2	2-3
Esso #90 Lub. Oil	1	2
Ferric Chloride	2	2
Ferric Nitrate	2	2
Ferrous Chloride	2	2
Ferrous Sulfate	2	2
Formaldehyde	3	2
Formic Acid	3-4	4
Freon, 12 or 113	1	2
Fuel Oil	2	2
Gasoline	2	2-3
Glycerine (Glycerol)	1	2
Glycolic Acid	2	2-3
Greases	1-2	2
Heptane	1	2
Hexane	1	2
Hydrazine	4	4
Hydrobromic Acid	2	2
Hydrocarbon Oil	1	2
Hydrochloric Acid, 20%	2	2-3
Hydrofluoric acid	2-3	3

4(6)

Hydrogen	1-2	2
Hydrogen Peroxide	2	2
Hydrogen Sulfide	3-4	4
Hydroiodic Acid	2	2
Iodine Solution	1	2
Isooctane	2	2
Isopropyl Alcohol (Isopropanol)	2-3	3
Isopropyl Ether	2	2-3
JP-4 oil	2-3	3
JP-5 & 6	4	4
Kerosene	2	2-3
Lactic Acid	2	2
Lead Acetate	2	2
Linseed Oil	2	2-3
Lubricating Oil	2	2-3
Magnesium Hydroxide	1	1-2
Magnesium Salts	2	2
Malic Acid	3-4	4
Mercury	1-2	2
Methyl Alcohol (methanol)	4	3
Methyl Ethyl Ketone	4	4
Methylene Chloride	4	4
MIL-D-5606 Oil	3	3-4
MIL-L-7808	1-2	2-3
Mineral Oil	1	1
Mobil Artic Oil	1	2
Naphthalene	2	2-3
Natural Gas	2	2
Nickel Salts	3	3-4
Nitric Acid	4	4
Nitrobenzene	4	4
Nitrogen	1	1
Oleic Acid	1-2	2
Oxalic Acid (5%)	1	1-2
Oxygen	1	1
Ozone	1	1

5(6)

Palmitic Acid	1	2
Paints	1-2	2
Perchloric Acid	4	4
Perchloroethylene	3-4	4
Petroleum	1-2	2
Phenol (carbolic acid)	4	4
Phosphoric Acid (dil.)	2-3	3
Phosphoric Acid (conc.)	3	4
Potassium Cyanide	1	2
Potassium Salts	2	2
Propane	2	2
Propyl Alcohol	2-3	3
Propylene Glycol	2	2
Pydraul Oil	4	4
SAE #10 Oil	1	1
Seawater	1-2	2
Silicic Acid	2-1	2
Skydrol Oil (500)	4	3
Silver Nitrate	2	2
Soap	2-3	2-3
Sodium Acetate	1-2	2
Sodium Bicarbonate	2	2
Sodium Bisulfate	2	2
Sodium Borate	2	2
Sodium Carbonate	2	2
Sodium Chlorate	2	2
Sodium Chloride	2	2
Sodium Cyanide	2	2
Sodium Dichromate	2	2
Sodium Ferrocyanide	2	2
Sodium Fluoride	2	2-3
Sodium Hydrosulfite	2	2
Sodium Hydroxide, 45%	2	2
Sodium Nitrate	2	2
Sodium Silicate	1-2	2
Sodium Sulfate	2	2
Sodium Sulfide	2	2
Sodium Hypochlorite, 5%	4	4
Sperry Oil	2	2-3
Steam	4	4
Stoddard Solvent	1	2
Styrene	2	2
Sulfur Dioxide	2	2-3

6(6)

Sulfuric Acid, 10-50%	3-4	4
Tannic Acid, 10%	1	2
Tartaric Acid	1	2-3
Tin Salts	2	2
Titanium Salts	2	2
Toluene	4	4
Transformer Oil	2-3	3
Trichloroacetic Acid	4	4
Trichloroethylene	4	4
Tricresyl Phosphate	3-4	4
Triethanol Amine	2	2
Trisodium Phosphate	2	2
Turpentine	3	2
Urea	2	2
Varnish	2	2-3
Vegetable	1	2
Water	2	2
Xylene	3	3-4
Xylol	3-4	4
Zinc Chloride	2	2
Zinc Sulfate	2	2

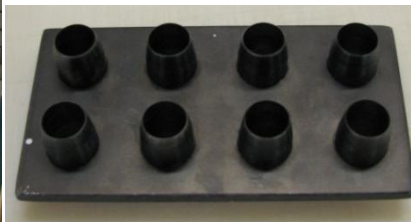
Lähde: Chemtura. 2001. Chemical, Oil & Solvent Resistance of Adiprene®/Vibrathane® Elastomers. Julkaistu 30.01.2001. Tulostettu 15.03.2013.
<http://www.adiprene.com/deployedfiles/ChemturaV8/AdipreneVibrathane/AdipreneVibrathane-en-US/Library/Chemical,%20Oil,%20Solvent%20Resistance.pdf>.

Liite 2. Laiteluettelo

1(3)



KUVA 1. Punnitusvaaka Mettler LJ 16 Moisture Analyzer



KUVA 2. Meistauslaite: MAV Spring 25CE ja meisti

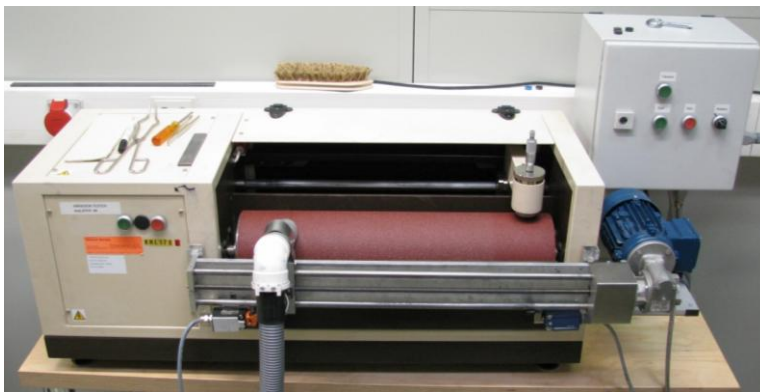


KUVA 3. Sekoituslaite SpeedMixer DAC 150 FVZ-K

2(3)



KUVA 4. Lämpökaappi, Heraeus



KUVA 5. Kulutuslaite, Coesfeld APH-40



KUVA 6. Elektroninen durometri Cogenix H17A Wallace

3(3)



KUVA 7. Vesihaude Memmert

Liite 3. Näytteen valmistus

NÄYTTEEN KÄSITTELYOHJE

ANNA komponenttien olla uunissa noin 1 tunti ennen käsittelyä (halutussa lämpötilassa).

SUIHKUTA näytepurkkiin irrotusainetta.

NUMEROI näytepurkki selvytyden vuoksi, jos näytteitä on paljon.

PUNNITSE näytepurkki ja laita massa muistiin.

PUNNITSE purkki sekä kansi (kannessa pitää olla reikä) ja laita niiden yhteismassa muistiin.

TAARAA vaaka ilman kantta.

KAADA näytepurkkiin komponenttia A ja laita purkki uuniin.

LASKE komponentti B:n osuus.

KAADA komponenttia B toiseen näytepurkkiin ja **ILMAA** se (sekoita 2x (20 s, 2500 rpm))

PUNNITSE tyhjä ruisku ja laita massa muistiin.

OTA ruiskuun komponenttia B, ja ruiskuta varovasti pois.

PUNNITSE ruisku (ruiskuun on jäänyt muutama tippa, näin saadaan todellisempi arvo) ja ota massa talteen sekä taaraa vaaka.

OTA ruiskuun laskettu määrä komponenttia B ja ota massa muistiin.

VEDÄ ruiskuun myös tyhjää ilmaa, sillä aine saattaa laajeta kuumentuessaan.

LAITA ruisku uuniin pystyasentoon.

OTA näytepurkki uunista (kun se on lämmennyt haluttuun lämpötilaan).

ILMAA näyte A (ks. edellä näytteen B ilmaaminen).

TARKISTA sekoitusparametrit (kiertosnopeus ja sekoitusaika) ilmauksen jälkeen.

LISÄÄ ruiskun sisältö purkkiin kannessa olevan reiän kautta.

SEKOITA Mixerillä.

PUNNITSE tyhjän ruisku ja laita massa muistiin.

PUNNITSE näytepurkin massa komponentteineen.

IRROTA näytekiekko purkista paineilman avulla.]

Lähde: Oksanen T, 2007. Käyttöohjeet SpeedMixer DAC 150 FVZ-K. Tulostettu: 20.04.2013.

<http://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/8600/Oksanen.Tytti.liitteet.pdf?sequence=3>.